Ueber
o,o'-Disulfosäuren der Stilben-, Tolan- und Desoxybenzoinreihe.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung

der philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

MORTON WELGE

aus HANNOVER (Preussen)

EDITIONS „ALSATIA" ST-LOUIS

1932

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0155

Ueber
o,o'-Disulfosäuren der Stilben-, Tolan- und Desoxybenzoinreihe.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung

der philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

MORTON WELGE

aus HANNOVER (Preussen)

EDITIONS „ALSATIA" ST-LOUIS

1932

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. P. Ruggli und Dr. H. Rupe.

Basel, den 29. April 1930.

Prof. Dr. H. Zörnig,
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINER LIEBEN MUTTER
IN DANKBARKEIT
GEWIDMET.

Disposition.

A. Einleitung : Literatur.

B. Theoretischer Teil.

I. p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure, ihre Salze und ihre Oxydation.

II. Unterschiede zwischen p,p'-Dinitrotolan-,p,p'-Dinitrostilben und p,p'-Dinitrodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure.

a) Löslichkeit.

b) Unterschied im Verhalten gegen Säure.

c) Verhalten beim Erhitzen.

d) Optisches Verhalten.

e) Halogenierung.

f) Untersuchung der p,p'-Diaminotolan-o,o'-disulfosäure.

III. Aufspaltung des ringförmigen Dilaktons mit Ammoniak.

IV. Die (nitro-freie) Stilben-o,o'-disulfosäure und ihre Derivate, sowie die Tolan-o,o'-disulfosäure und Derivate.

a) Salze, Säurechlorid, Dimethylester und Dianilid der Stilben-o,o'-disulfosäure.

b) Brom-monolakton und Dilakton der Stilben-o,o'-disulfosäure.

c) Tolan-o,o'-disulfosäure, Salze und Brom-monolakton.

d) Hydrierung der Stilben- und Tolan-o,o'-disulfosäure.

C. Experimenteller Teil.

D. Zusammenfassung der Resultate.

A. EINLEITUNG.

Die vorliegenden Versuche sind eine Fortsetzung der Arbeit von Ruggli und Peyer[1]) über das gleiche Thema und verfolgen den Zweck, die Kenntnis der aromatischen Sulfosäuren zu erweitern, welche in Orthostellung zu beiden Sulfogruppen eine ungesättigte Bindung enthalten. In der Literatur finden sich über das Thema folgende Arbeiten.

Limpricht und Schwanert[2]) lösten Stilben mit rauchender Schwefelsäure zu einer braunen Flüssigkeit, die in das wasserlösliche, mit Alkohol fällbare, nicht krystallinische Bariumsalz übergeführt wurde. Die Analyse stimmte auf ein Bariumsalz + $2\,H_2O$. Die freie Säure wurde als brauner nicht krystallinischer Syrup beschrieben. Eine Ortsbestimmung der Sulfogruppen wurde anscheinend nicht ausgeführt, sodass man eher ihre Stellung in Para annehmen kann.

O. Fischer und E. Hepp[3]) stellten das Dikaliumsalz der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure durch Oxydation der p,p'-Dinitrosostilben-o,o'-disulfosäure mit chromsaurem Kali und nachherigem Aussalzen mit Kaliumchlorid dar. Rötlichgelbe Krystalle, welche ein geringes Färbevermögen besitzen. Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz ergab ein Dikaliumsalz ohne Krystallwasser. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure wurde die p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure in die schon von Bender und Schulz beschriebene p,p'-Diamidostilben-o,o'-disulfosäure übergeführt. Letztere Autoren hatten sie durch Erhitzen von p-Nitrotoluol-sulfosäure mit Kalilauge und folgender Zinkstaubbehandlung dargestellt.

G. Green und A. R. Wahl[4]) oxydierten p-Nitrotoluol-sulfosaures Natrium mit Hypochlorit zum Dinatriumsalz der p,p'-Dinitro-

[1]) Helv. IX, 950 (1926).
[2]) A. 145, 335 (1868).
[3]) B. 26, 2234 (1893).
[4]) B. 30, 3100 (1897).

stilben-o,o'-disulfosäure. Um die freie Säure zu erhalten, lösten sie das Natriumsalz in heissem Wasser und setzten einen Ueberschuss an Salzsäure hinzu. Beim Abkühlen krystallisierte die freie p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure in farblosen oder schwach gelb gefärbten Nadeln aus. Es folgen eine Stickstoff- und Schwefelbestimmung der bei 140° getrockneten Säure. Die Autoren äusserten die Meinung, dass die p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure von der von Fischer und Hepp beschriebenen eine andere Konstitution habe.

C. Ris und S. Simon[1]) sind überzeugt, dass Green und Wahl statt der freien p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure das saure Natriumsalz in Händen hatten, da sie selber unter den «gleichen» Versuchsbedingungen das saure Natriumsalz erhielten.[2]) Auch vermuteten sie beim Dinatriumsalz eine etwas abweichende Konstitution.

G. Green und A. R. Wahl[3]) erwiderten darauf, dass die Krystallisation der freien Säure oder des sauren Natriumsalzes von den genaueren Bedingungen abhänge. Aus Lösungen mittlerer Konzentration scheidet sich beim langsamen Abkühlen das saure Natriumsalz ab, bei schnellem Abkühlen die freie Säure. Auch konzentrierte Lösungen begünstigen die Bildung des sauren Natriumsalzes, verdünnte die der freien Säure.

R. Herz und W. A. Bentley[4]) fanden im Gegensatz zu Green und Wahl,[5]) dass bei der Oxydation des Natriumsalzes von p-Nitrotoluol-sulfosäure mit Natriumhypochlorit keine p,p'-Dinitrodibenzyl-o,o'-disulfosäure, sondern fast ausschliesslich p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure entsteht. Aus dem Verbrauch an Permanganat für die Oxydation des Stilbenderivates schliessen Herz und Bentley im Gegensatz zu Ris und Simon,[6]) dass die Verbindung kein Nitrosonitrokörper, sondern eine Dinitroverbindung ist. Bei der Oxydation in der Kälte entsteht das Natriumsalz der p-Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure. Von der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure beschrieben die Autoren die freie Säure, sowie das Natrium-, Silber-, Barium- und Platinsalz.

Im Jahre 1899 wurde die Darstellung der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure durch Hypochloritoxydation von p-Nitrotoluolsulfosäure von der Firma Levinstein Ltd. in Manchester patentiert, und das Dinatriumsalz (+ 6 H_2O und wasserfrei), Silber-, Barium-

---

[1]) B. 31, 355 (1898).
[2]) In dem analogen Fall der p,p'-Dinitrodibenzyl-o,o'-disulfosäure erhielten sie durch Zersetzen des Bariumsalzes mit Schwefelsäure die freie Säure.
[3]) B. 31, 1078 (1898).
[4]) Proc. Chem. Soc. 1897/98. Nr. 194. 125 (5/5).
[5]) B. 30, 3097; C. 98, I. 328.
[6]) B. 31, 354; C. 98, I. 839.

und Quecksilbersalz, sowie einige Salze mit organischen Basen beschrieben. Durch Oxydation der Säure wurde Nitrosulfobenzaldehyd erhalten.

1904 stellte Green[1]) den Diphenylester der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure dar, indem er p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosaures Natrium mit Chlorsulfonsäure in das Säurechlorid überführte und nachher mit Phenol veresterte. Der Ester wurde vorwiegend als trans-, in kleineren Mengen als cis-Form erhalten.

Stobbe und Mallison[2]) untersuchten
p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure,
p,p'-Diamidostilben-o,o'-disulfosäure,
p,p'-Diacetaminostilben-o,o'-disulfosäure,
p,p'-Diformylstilben-o,o'-disulfosäure und Stilben-o.o'-disulfosäure, sowie eine Reihe von sulfofreien Stilbenen auf ihre Lichtempfindlichkeit und Phototropie.

Ruggli und Peyer[3]) beschrieben eine grössere Reihe von Abkömmlingen der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure, vor allem Laktone, Halblaktone, Halogenderivate, Ester- und Pyridinderivate von Laktonen und Estern. Ferner die p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure und p,p'-Dinitrodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure mit einigen Derivaten.

I. p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure, ihre Salze und ihre Oxydation.

Meine eigenen Versuche verfolgten das Ziel, die vorläufig noch wenig bekannte p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure genauer zu untersuchen. Da man auf dem Gebiet, in dem die Tolanverbindungen oft schwer von den Stilbenverbindungen zu unterscheiden sind, recht vorsichtig sein muss, ergab sich in erster Linie die Notwendigkeit, mit weiteren Hilfsmitteln die Unterschiede zwischen Tolan- und Stilbenreihe hier weiter auszubauen, wobei auch die Ortho-disulfosäure des Desoxybenzoins hinzugenommen wurde, da die bei erstgenannter Klasse eingetretene Laktonbildung meist in die Desoxybenzoinreihe hinüberführt. Die Untersuchung geschah teils durch vergleichendes Studium des ungesättigten Charakters, teils durch Darstellung neuer Derivate.

Zunächst wurde das Mono- und Dinatriumsalz, sowie das Kaliumsalz der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure erneut rein dargestellt und untersucht, auch das Bariumsalz wurde neu dargestellt. Beim Kaliumsalz stellte ich fest, dass es bereits wasserfrei ausfällt, wenn man die konzentrierte Lösung des Natriumsalzes mit

[1]) Soc. 85, 1434.
[2]) B. 46, II. 1234 (1913).
[3]) Helv. IX, 950 (1926).

Kaliumchlorid versetzt, dass es also nicht getrocknet zu werden braucht, wie man nach den Angaben von Fischer und Hepp[1]) annehmen könnte.

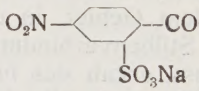
Zunächst interessierte mich die Ueberprüfung der Frage, ob man durch Versetzen der Lösung des Dinatriumsalzes mit konzentrierter Salzsäure die freie Säure erhalten kann, worüber die obenerwähnte Diskussion zwischen C. Ris, S. Simon[2]) und G. Green, A. R. Wahl[3]) in der Literatur stattfand.

Ich konnte die Angaben von Green und Wahl bestätigen, dass nicht nur die Konzentrationsbedingungen, sondern auch die Abkühlungsbedingungen eine Rolle spielen, indem je nachdem das Mononatriumsalz oder die freie Säure oder auch Gemische ausfallen können. Die Prüfung wird noch dadurch etwas erschwert, dass beim Veraschen des sauren Natriumsalzes nur ein geringer Rückstand bleibt, der bei kleinen Proben unter Umständen übersehen werden kann.

Dies veranlasste mich, eine ganz sichere Darstellungsmethode für die freie Säure zu suchen. Sie ergab sich durch Umsetzen des schwerlöslichen Bariumsalzes mit berechneten Mengen Schwefelsäure. Man erhält so die freie nachweislich zweibasische Säure als eine sehr leicht lösliche Verbindung.

Oxydation: Alle Verbindungen der Dibenzylgruppe in denen die Benzolkerne durch zwei Kohlenstoffe verbunden sind werden durch Oxydation in Benzoesäure übergeführt.

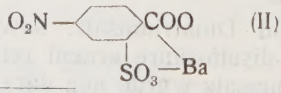
Lässt man nun auf eine Lösung von p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosaurem Natrium sodaalkalsiches Permanganat einwirken, so erhält man nach Ansäuern der Lösung das Mononatriumsalz der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure (I).



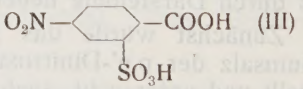
(I)

Levinstein Ltd. Manchester erhielten bei der Oxydation 4-Nitro-2-sulfo-benzaldehyd.[4])

Ausser dem säurebeständigen Mononatriumsalz,[5]) das ein Krystallwasser enthält, wurde noch das neutrale Bariumsalz (II) und die freie zweibasische Säure (III) zur besseren Charakterisierung obengenannter Verbindung dargestellt.



(II)



(III)

[1]) B. 26, 2234 (1893).
[2]) B. 31, 355 (1898).
[3]) B. 31, 1078 (1898).
[4]) B. 30, 3101; C. 1898, (2) 95.
[5]) In der Literatur ist ein Monokaliumsalz angeführt, das mit einer Molekel Wasser krystallisiert.

II. Unterschiede zwischen p,p'-Dinitrotolan-, p,p'-Dinitrostilben- und p,p'-Dinitrodesaxybenzoin-o,o'-disulfosäure.

a) Löslichkeit.

Um die Unterschiede der Säuren kennenzulernen wurden zunächst einmal Löslichkeitsbestimmungen der Kaliumsalze ausgeführt. Bei diesen Bestimmungen trat ein deutlicher Unterschied hervor, indem sich ein Teil Stilbensalz in 290 Teile Wasser und ein Teil Tolansalz in 88 Teile Wasser bei 19° lösten. Aus diesem Versuch sieht man, dass das Tolanderivat ca. 3,3-mal leichter löslich ist als das entsprechende Stilbensalz.

b) Unterschied im Verhalten gegen Säuren.

Auch das verschiedene Verhalten der Dinatriumsalze beider Säuren beim Ansäuern ist charakteristisch für die Löslichkeit der Stilben- und Tolanverbindungen. Dass man beim Versetzen des Dinatriumsalzes mit Säure in der Stilbenreihe in der Regel das saure Natriumsalz erhält, wurde oben schon erwähnt. In der Tolanreihe erhielt ich beim Ansäuern des Salzes stets die freie Säure. Wahrscheinlich beruht das auf der leichteren Löslichkeit der Tolansalze.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Im Gegensatz zur p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure, die ihre Struktur nicht verändert, lagert sich die p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure beim Erhitzen auf 200° in ein Lakton um. Die Stilbenverbindung bräunt sich bei dieser Temperatur leicht, bleibt aber zweibasisch titrierbar ; erst bei 240° zersetzt sie sich. Dieser Unterschied ist sehr charakteristisch.

d) Optisches Verhalten.

Keine so starken Unterschiede zeigten sich bei der spektroskopischen Untersuchung der Sulfosäuren von Dinitrostilben und Dinitrotolan. Bei dem Absorptionsspektrum, das im sichtbaren Violett liegt, wurde die längste Wellenlänge gemessen, bei der die Absorption aufhört.

Die längste Wellenlänge der p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure ist etwas grösser als die der entsprechenden Stilbenverbindung, doch kann man daraus keine wesentlichen Schlussfolgerungen auf die Farbunterschiede beider Körper ziehen, da die Unterschiede klein sind.

Die p,p'-Dinitrodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure ist schwächer farbig als die beiden anderen Säuren. Die maximale Wellenlänge ihres Absorptionsspektrums liegt daher bei einem wesentlich kleinerem Wert und ist auch von blossem Auge an ihrer s c h w a c h e n Gelbfärbung zu erkennen.

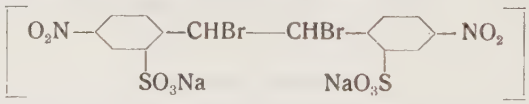
Deutlicher zeigte sich die Verschiedenheit der Farbstärke im Kolorimeter. Zur Verwendung kamen zehnprozentige Lösungen der zu untersuchenden Substanzen. Als Standardlösung diente die freie p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure, deren Lösung auf 10 mm Schichtdicke eingestellt wurde. Dann war Farbgleichheit vorhanden, wenn man die p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure auf eine Schichtdicke von 4,84 mm einstellte. Daraus geht hervor, dass die Tolanverbindung farbstärker und das entsprechende Stilbenderivat farbschwächer ist. Dieser Vergleich, der durch die Aehnlichkeit der Nuance möglich war, bedeutet natürlich nur eine Angabe der Intensität.

Der freien p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disufosäure kommt das Dinatriumsalz der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure mit der Schichtdicke 5,75 mm am nächsten, gefolgt vom sauren Natriumsalz der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure mit 7,84 mm. Die schwächste Farbintensität mit einer Schichtdicke von 240 mm besitzt die freie p,p'-Dinitrodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure.

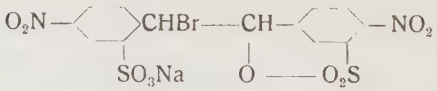
e) Halogenierung.

Stark traten die Unterschiede zwischen Tolan- und Stilbenderivaten im Verhalten gegen Halogen zu Tage.

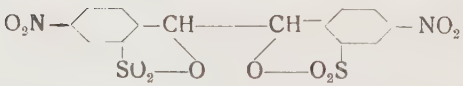
Wenn man Brom auf die wässrige Lösung von p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosaurem Natrium einwirken lässt, so bildet sich unterhalb 60° anstelle des erwarteten Dibromids (IV) unter Ringschluss ein Brom-monolakton (V), bei stärkerem Erwärmen unter doppeltem Ringschluss ein Dilakton (VI).



(IV)



(V)



(VI)

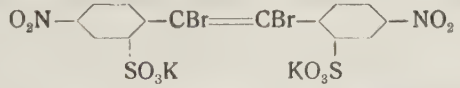
Beide Verbindungen, die schon von Peyer dargestellt wurden, haben keine Doppelbindung mehr.

Ich habe nun das p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosaure Kalium auf sein Verhalten gegen Halogen untersucht, um Unterschiede gegen Stilben festzustellen. Hierbei wurde das Kaliumsalz vorgezogen, weil die Kaliumsalze von Sulfosäuren etwas schwerer löslich sind und dabei eher zur Krystallisation gebracht werden können.

Eine Addition von vier Atomen Brom war allerdings nicht zu erwarten, da schon das gewöhnliche Tolan nur zwei Atome Brom addiert und weil die Sulfo- und Nitrogruppen jedenfalls die Aufnahme noch erschweren. Es kam also vor allem nur darauf an, überhaupt Unterschiede im Verhalten festzustellen. Es zeigte sich, dass die Reaktion hier anders und komplizierter verläuft, indem der Einfluss der Temperatur, der Konzentration, der Brommenge sowie der gesamten Versuchsbedingungen viel differenzierter ist. Es wurden Versuche bei 0°, 15° und 60° ausgeführt. Die experimentelle Schwierigkeit bestand darin, dass die äusseren Eigenschaften der Produkte trotz guter Krystallisation nicht besonders charakteristisch sind, sodass jeder Körper analysiert werden musste.

Versuche bei 0°.

Setzt man zur eiskalten Lösung des Dikaliumsalzes der p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure vier Atome Brom (mit einem kleinen Ueberschuss), so fällt sofort ein hellgelber Niederschlag aus, der sich (im Gegensatz zur Stilbenverbindung) als das normale Dibromid (VII) erweist, das in diesem Fall noch eine Doppelbindung



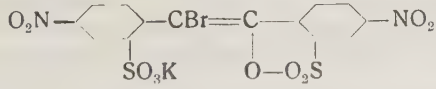
(VII)

enthält. Es werden also, wie zu erwarten war, nur zwei Atome Brom aufgenommen.

Ein ebenfalls bei 0° ausgeführter Kontrollversuch mit der analogen Stilbenverbindung zeigte, dass hier das farblose oben erwähnte Brom-monolakton (V) gebildet wird, dass also die Tendenz zum Ringschluss beim völlig gesättigten Derivat grösser ist.

Versuche bei 15°.

Setzt man zur Lösung des p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosaurem Kaliums bei Zimmertemperatur etwas über zwei Atome Brom zu, so erhält man nicht das Dibromid, sondern ein neues Bromderivat, ein Brom-monolakton (VIII), das eine Doppelbindung enthält.

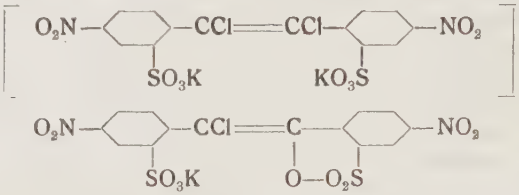


(VIII)

Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man das oben erwähnte Dibromid (VII) (bei 0° dagestellt) mit Wasser auf 70—80° erwärmt. Es tritt also unter Kaliumbromidabspaltung Ringschluss ein.

Leitet man in die Lösung des p,p'-Dinitro tolan-o,o'-disulfosaurem Kaliums bei Zimmertemperatur Chlor ein, so entsteht

an Stelle des zu erwartenden Dichlorids unter Abspaltung von Kaliumchlorid ein Chlor-monolakton mit einer Doppelbindung (IX).



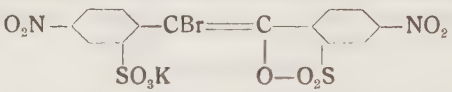
(IX)

Der Versuch verläuft also analog wie die Bromierung bei Zimmertemperatur.

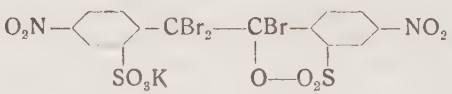
Versuche bei 60°.

Lässt man auf die Lösung von p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosaurem Kaliums bei 60° etwas mehr als v i e r Atome Brom einwirken, so erhält man eine Substanz, welche nach ihrem Gehalt von 30,20 % Brom d r e i Bromatome aufgenommen haben muss. Es handelt sich um ein Tribromderivat mit e i n e m Laktonring, wie aus der Anwesenheit e i n e s Kaliumatoms hervorgeht. Die Bildung einer solchen Substanz ist nur aus einem Acetylenderivat möglich und bildet so eine Bestätigung für die Struktur der p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure.

Der Verlauf der Reaktion ist so zu erklären, dass nach Durchlaufen der oben beschriebenen Reaktionsstufen (Dibromid ⟶ Brom-monolakton) dieses Brom-monolakton (VIII) an seine Doppelbindung wiederum z w e i Atome Brom angelagert hat, und somit in ein gesättigtes Tribrom-monolakton (X) übergegangen ist.



(VIII)



(X)

Da die Bildung eines solchen Tribrom-monolaktons nur dann möglich ist, wenn man ursprünglich von einem Acetylenkörper ausging, so wird die Struktur der p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure dadurch bestätigt.

Dasselbe Tribrom-monolakton kann auch bei 0° erhalten werden, wenn man einen grösseren Ueberschuss an Brom zusetzt, während die Reaktion sonst wie oben erwähnt zum Dibromid führt.

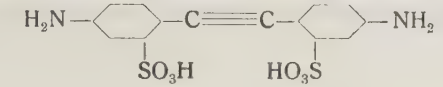
An diesem Tribrom-monolakton $C_{14}H_6O_{10}N_2S_2KBr_3 + 5\,H_2O$ ist die Annahme von fünf Krystallwasser willkürlich. Sie erscheint aber gerechtfertigt, da die Produkte aus vier verschiedenartigen

Darstellungen auf diese Formel stimmen. Es wurden insgesamt 6 Brom-, 4 Kalium- und 2 Stickstoffbestimmungen ausgeführt. Das Krystallwasser liess sich deshalb nicht bestimmen, weil sich die Substanz beim Erhitzen unter Abspaltung von elementarem Brom zersetzt.

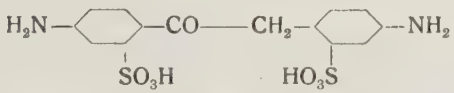
Der Verlauf einer solchen Zersetzung liess sich auch in Lösung verfolgen, wobei neben elementarem Brom das Brom-monolakton entstand.

f) Untersuchung der p,p'-Diaminotolan-o,o'-disulfosäure.

Um den Unterschied der Konstitution der p,p'-Diaminotolan-o,o'-disulfosäure (XI) gegenüber der p,p'-Diaminodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure (XII), die um eine Molekel Wasser reicher ist, beweisen zu können, war es nötig eine sehr genaue Trocknung der Säure durchzuführen. Nach viertägigem Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure zeigte das Präparat noch immer eine



(XI)



(XII)

kleine Gewichtsabnahme. Aus diesem Grunde wurde die Entwässerung bei 110° im Trockenschrank fortgesetzt, aber auch bei dieser Temperatur schritt sie nur langsam vorwärts. Um rascher zum Ziele zu gelangen wurden die folgenden Portionen bei 140° getrocknet, ohne dass Zersetzung eintrat.

Zur Konstitutionsbestimmung war die Elementaranalyse nicht ausreichend, da die Unterschiede der Molekulargrössen beider in Frage kommenden Körper sehr klein sind und deshalb keine entscheidenden Resultate erzielt werden können. Aus diesem Grunde wandte ich zur Gehaltsbestimmung der Säure die Titriermethode an, die auch sehr genaue Resultate lieferte.

Aus den gefundenen Analysenwerten ging deutlich hervor, dass man hier die wasserfreie p,p'-Diaminotolan-o,o'-disulfosäure in Händen hatte.

Ein Versuch, diese Säure zur p,p'-Diaminodibenzyl-o,o'-disulfosäure zu hydrieren, schlug fehl, da die Substanz überhaupt keinen Wasserstoff aufnahm.

Rupe und Vogler[1]) sowie Rupe und Metzger[2]) erhielten ähnliche Resultate bei Hydrierungsversuchen mit Nitrocyan-derivaten in der Benzol- und Naphtalinreihe, wo sich zwar

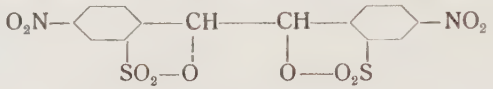
[1]) Helv. VIII, 832 (1925).
[2]) Helv. VIII, 838 (1925).

die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduzieren liess, letztere aber in vielen Fällen eine Hydrierung der Cyangruppe verhinderte.

Durch Diazotierung und Entazotierung der Aminoverbindung stellte man fest, dass die am Phenylkern stehenden Aminogruppen die Wasserstoffaufnahme verhinderten, da die neu entstandene aminofreie Tolan-o,o'-disulfosäure sich glatt hydrieren liess.

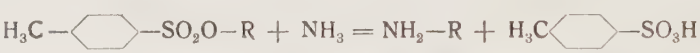
III. **Aufspaltung des ringförmigen Dilaktons mit Ammoniak.**

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Verhalten des ringförmigen Dilaktons (XIII) gegen Ammoniak.

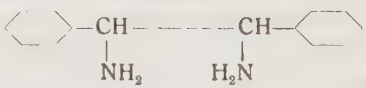


(XIII)

Durch die Arbeiten von P. Karrer über das Amingarn wie auch durch Versuche von Freudenberg ist bekannt, dass Sulfosäureester durch Ammoniak in dem Sinn gespalten werden, dass die alkoholische Komponente eine Aminogruppe aufnimmt bezw. bei der Spaltung das Hydroxyl des Alkohols durch die Aminogruppe ersetzt wird.

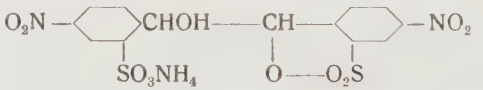


Da das obige Dilakton als innerer Ester einer Sulfosäure aufzufassen ist, erschien es denkbar auf diese Weise zu μ-Aminoderivaten der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure mit der Gruppe zu gelangen.



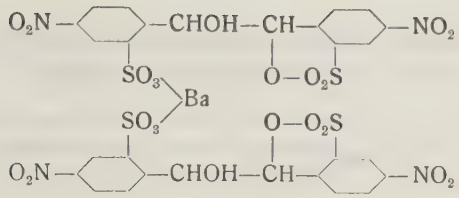
Wenn man das Dilakton mit wässrigem Ammoniak versetzt, so entsteht zunächst eine ganz schwachviolette Färbung. Bei mehrstündigem Erwärmen geht alles mit tiefviolettroter Farbe in Lösung. Diese Färbung ist charakteristisch für Abkömmlinge des Dinitro-desoxybenzoins.

Dieselbe Reaktion tritt auch in der Kälte in ungefähr 3 Wochen ein, doch scheiden sich im letzteren Falle gelbe Krystalle am Boden ab. Nach der Analyse enthalten sie drei Stickstoffatome und bestehen aus dem folgenden Ammoniumsalz (XIV).



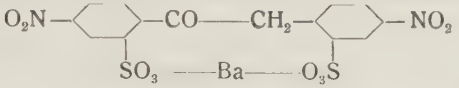
(XIV)

Es wurde auch das zugehörige Bariumsalz (XV) derselben einbasischen Laktonsäure dargestellt.



(XV)

Hat man die Reaktion in der Wärme vorgenommen, so werden beide Laktonringe aufgespalten und es lässt sich mit Bariumchloridlösung das Bariumsalz der p,p'-Dinitrodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure (XVI) fällen.

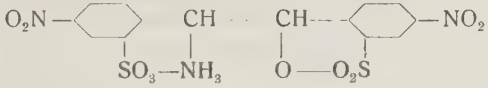


(XVI)

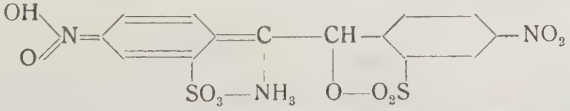
Es ist also abweichend von der vermuteten Reaktionsfolge eine völlige Hydrolyse eingetreten. Es wurden daher weitere Versuche mit einer Lösung von trockenem Ammoniakgas in absolutem Alkohol ausgeführt um die Hydrolyse womöglich zu vermeiden. Doch ergab auch hier die Aufarbeitung dieselben Derivate vom Desoxybenzointypus.

Versucht man eine Erklärung für diesen abweichenden Reaktionsverlauf zu geben, so kann man sich die Gründe in folgender Form vorstellen.

Nach früheren Versuchen von Ruggli und Peyer[1]) über die Einlagerungsverbindungen von Pyridin in solche ringförmige Laktone ist auch hier zunächst eine Einlagerung von Ammoniak in folgender Form anzunehmen.



Derartige Verbindungen werden aber durch Alkalien derart leicht total hydrolysiert, dass die völlige hydrolytische Ablösung des Stickstoffs vom Kohlenstoff unter Bildung eines Ammonsalzes leicht verständlich wird. Jedenfalls findet auch die Umwandlung in eine chinoide Isonitroform vielleicht von der Zusammensetzung



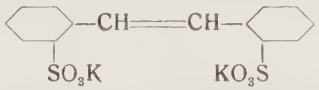
statt, die ja nach der oben erwähnten Arbeit der Träger der Farbreaktion ist. Aminogruppen an doppeltgebundenem Kohlenstoff werden aber bekanntlich sehr leicht hydrolytisch abgespalten.

[1]) Helv. IX, 950 (1926).

IV. Die (nitro-freie) Stilben-o,o'-disulfosäure und ihre Derivate, sowie die Tolan-o,o'-disulfosäure.

Die von Ruggli und Peyer[1]) schon beschriebene (nitro-freie) Stilben-o,o'-disulfosäure wird durch Diazotierung und Entazotierung der Diaminoverbindung erhalten. Sie ist äusserst leicht löslich und konnte nicht krystallisiert erhalten werden, ebenso ihr Dinatriumsalz. Bekanntlich haben auch andere Autoren ihre Sulfoderivate aus Stilben nicht krystallinisch erhalten.

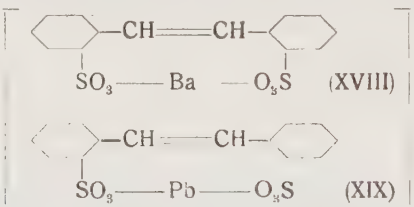
Bei den Versuchen, ein gut krystallisiertes Metallsalz herzustellen, erwies sich das Dikaliumsalz (XVII) am geeignetsten. Nach



(XVII)

Neutralisation der freien Säure mit Kalilauge bildeten sich gelbbraune Nädelchen, die durch Analyse als Dikaliumsalz der Stilben-o,o'-disulfosäure charakterisiert wurden.

Weiter versuchte ich das Bariumsalz (XVIII) darzustellen, durch Zugabe von gesättigter Chlorbariumlösung zu einer ebensolchen Dikaliumsalzlösung. Die erhaltene gelbe Ausfällung ergab aber, dass unverändertes Dikaliumsalz wieder ausgefallen war, was nicht erwartet wurde, da bei den Sulfosäuren das Bariumsalz meist schwerer löslich ist als die entsprechende Kaliumverbindung. Auch das Bleisalz (XIX) konnte nicht erhalten werden.



Um die Stilben-o,o'-disulfosäure näher zu charakterisieren, führte man das Kaliumsalz in das Säurechlorid (XX) über, mit dem man dann eine Reihe weitere Derivate darstellen konnte.

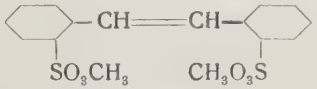
(XX)

Behandelt man das Dikaliumsalz in der Wärme mit einem Ueberschuss von Phosphorpentachlorid, so erhält man nach Einrühren in Eiswasser ein zunächst unreines Sulfochlorid. Das nasse Rohprodukt zersetzt sich beim Trocknen im Vakuumexsikkator unter Abspaltung von Salzsäure. Aus diesem Grunde musste man

[1]) Helv. IX, 950 (1926).

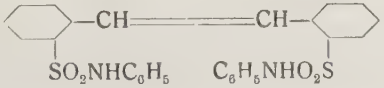
einen Weg finden, das Sulfochlorid rasch zu trocknen und zu reinigen. Nach mehreren Versuchen gelang dies durch Lösen des Chlorids in Benzol. Durch das der Substanz noch anhaftende Wasser wurde an den Wänden des Gefässes eine Verschmierung hervorgerufen, von der man abfiltrierte. Aus der Benzollösung erhielt man das Sulfochlorid als hellgelbe Krystalle, die im Exsikkator monatelang aufbewahrt werden konnten, ohne dass sie sich zersetzten.

Auch der Dimethylester (XXI) ist in seiner Beständigkeit äusserst empfindlich. Zur Darstellung schüttelt man das reine Sulfochlorid mit absolutem Methylalkohol und festem Natriumbikarbonat kräftig durch und erhält so nach Eingiessen in Eiswasser den Ester. Der Zusatz von Natriumbikarbonat bezweckt die Neutralisation der freiwerdenden Salzsäure, die uns sonst den Dinethylester wiederum verseifen würde.



(XXI)

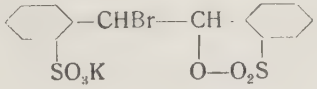
Wird das Sulfochlorid mit Anilin erhitzt und die klar gewordene Lösung abgekühlt, so fällt ein zunächst noch mit Anilin verunreinigtes Dianilid (XXII) aus, das durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und nachfolgender Umkrystallisation aus Aceton gereinigt wurde.



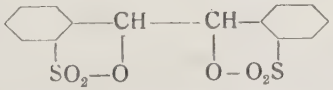
(XXII)

Brom-monolakton und Dilakton der Stilben-o,o'-disulfosäure.

Im Gegensatz zur Dinitroverbindung erhielt man bei der Bromierung bei 55° nicht das Brom-monolakton (XXIII), sondern direkt das Dilakton (XXIV).



(XXXIII)



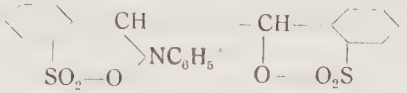
(XXIV)

Die Reaktion ist also nicht beim Brom-monolakton stehen geblieben, sondern es ist unter Kaliumbromidabspaltung gleich doppelter Ringschluss eingetreten.

Führt man die Reaktion bei t i e f e r Temperatur aus, indem man zwei Atome Brom (mit einem kleinen Ueberschuss) auf das Dikaliumsalz einwirken lässt, so erhält man nach einigem Stehen

hellgelbe Nadeln in denen das gesuchte Brom-monolakton (XXIII) vorlag. Erwärmt man dieses Bromierungsprodukt im siedenden Wasserbad, so bildet sich ein weisser Niederschlag von Dilakton (XXIV). Aus Alkohol umkrystallisiert ergab die Substanz keinen Verbrennungsrückstand, war also frei von Kalium, wie es bei einem Dilakton der Fall sein muss.

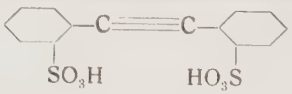
Wird das Dilakton kurze Zeit mit Pyridin zum Sieden erhitzt, so entsteht ein Pyridin-einlagerungsprodukt (XXV), das aus Alkohol umkrystallisiert, rein erhalten wurde.



(XXV)

Tolan-o,o'-disulfosäure.

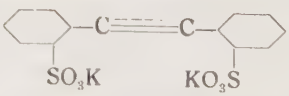
Da die p,p'-Diaminotolan-o,o'-disulfosäure, wie oben erwähnt, infolge ihrer beiden Aminogruppen nicht hydrierbar ist, war es von Interesse, auch hier die Aminoreste abzuspalten um zu der noch nicht bekannten Tolan-o,o'-disulfosäure zu gelangen (XXVI).



(XXVI)

Die Darstellung erfolgte ähnlich wie die der Stilben-o,o'-disulfosäure, indem die p,p'-Diaminotolan-o,o'-disulfosäure mit Schwefelsäure und Natriumnitrit diazotiert wurde. Die Diazoverbindung ergab beim Verkochen mit absolutem Alkohol und Kupferoxydul eine Lösung, die mit Schwefelwasserstoff entkupfert wurde. Die äusserst leicht lösliche Tolan-o,o'-disulfosäure konnte ebensowenig wie die Stilben-o,o'-disulfosäure krystallisiert erhalten werden, sie wurde beim Eindampfen als lackartige Masse erhalten und ihr Gehalt durch Titration ermittelt.

Dikaliumsalz der Tolan-o,o'-disulfosäure.



(XXVII)

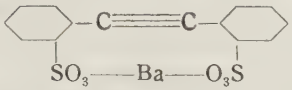
Um ein krystallisiertes Derivat der Tolan-o,o'-disulfosäure zu erhalten, versuchte man analog der Stilben-o,o'-disulfosäure das Dikaliumsalz durch Titration der freien Säure darzustellen.

Da auch nach längerem Abkühlen mit Eis in der neutralen Lösung keine Krystallisation erhalten wurde, dampfte man dieselbe bis zur Syrupkonsistenz auf dem Wasserbad ein. Nach zwölfstündigem Stehen konnte man am Boden des Gefässes deutlich Krystalle erkennen, die aber infolge der Zähflüssigkeit der Lösung und

der grossen Löslichkeit des abgeschiedenen Salzes von der Mutterlauge nicht getrennt werden konnten.

Ein Versuch, das Dikaliumsalz mit Alkohol aus der Lösung auszufällen, misslang ebenfalls. Es bildete sich wohl ein flockig amorpher Niederschlag, der aber nicht in den krystallisierten Zustand übergeführt werden konnte.

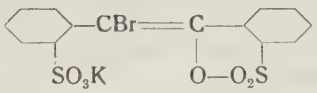
Bariumsalz der Tolan-o,o'-disulfosäure.



(XXVIII)

Beim folgenden Versuch stellte man das Bariumsalz durch Zusatz von Chlorbariumlösung zu einer heissen gesättigten Dikaliumsalzlösung dar. Die Analyse des nach dem Abkühlen erhaltenen, sehr fein krystallisierten und deshalb schwer filtrierbaren Bariumderivats stimmte mit obenstehender Formel überein.

Bromierung des Dikaliumsalzes der Tolan-o,o'-disulfosäure bei 90°.

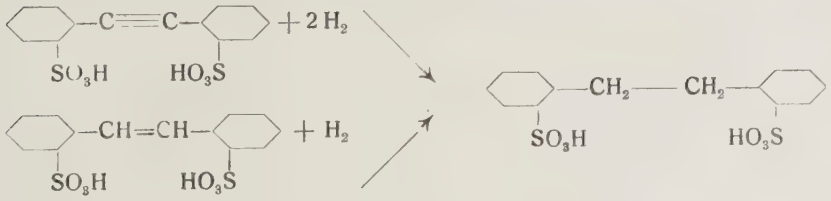


(XXIX)

Lässt man auf eine Lösung von Tolan-o,o'-disulfosaurem Kalium bei 90°einen sehr grossen Ueberschuss an Brom einwirken, so fällt ein krystallinischer braunroter Niederschlag aus, der abfiltriert, mit wenig Wasser ausgewaschen und wie üblich gewichtskonstant getrocknet wurde. Durch die Analyse wurde der Körper als das Brom-monolakton der Tolan-o,o'-disulfosäure identifiziert. Der Reaktionsverlauf lässt sich so erklären, dass nach Anlagerung von zwei Bromatomen Kaliumbromid abgespalten wird unter Bildung des Brom-monolaktons.

Hydrierung der Stilben- und Tolan-o,o'-disulfosäure.

Legt man dem Tolan die Konstitution eines Acetylens, dem Stilben die eines Olefins zu Grunde, so muss ersterer Körper, um seine freien Valenzen mit Wasserstoff abzusättigen, für eine Molekel



zwei Mol Wasserstoff, letzterer für eine Molekel ein Mol Wasserstoff gebrauchen.

Als Hydrierungsprodukt muss die Dibenzyl-o,o'-disulfosäure entstehen, die keine Doppelbindung mehr besitzt.

Bei der Hydrierung mit Nickelkatalysator, der von Herrn Prof. Rupe freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, verwendete man bei beiden Körpern die ungereinigten Säuren, wie man sie nach der Entkupferung durch Eindampfen der Lösung gewonnen hatte. Ihr Gehalt an reiner Säure wurde durch Titration festgestellt und anhand des Ergebnisses der theoretische Verbrauch an Wasserstoff berechnet.

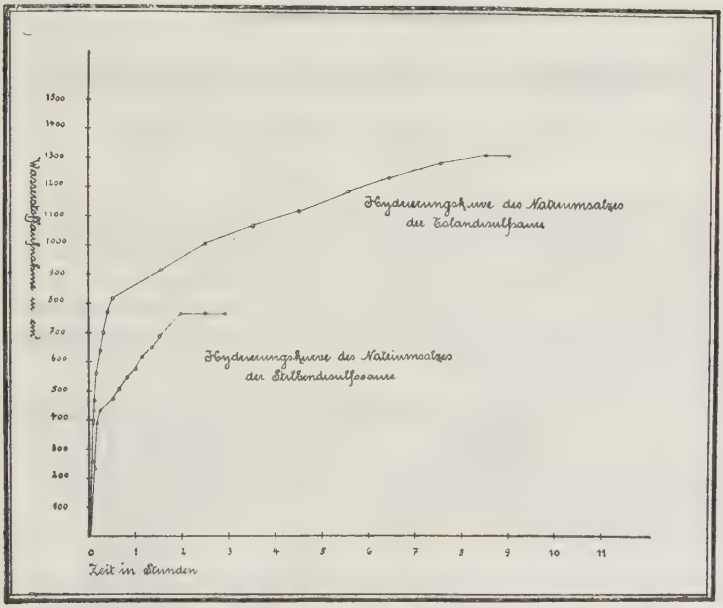
Nach Verdünnen mit einem grossen Ueberschuss an Wasser und Alkohol (3 : 2), sowie nach Zusatz der ca. dreifachen Menge Nickelkatalysator wurde unter ständigem Schütteln Wasserstoff eingeleitet. Nach zweieinhalb Stunden hatten 10,20 g Stilben-o,o'-disulfosäure 678 cm^3 Wasserstoff aufgenommen, also ca. 101% der Theorie. 10,14 g Tolan-o,o'-disulfosäure brauchten zur Sättigung achteinhalb Stunden und nahmen 1162 cm^3 Wasserstoff auf, was einem Verbrauch von 87% der Theorie entspricht.

Die Substanzmengen wurden, um die Zahlen vergleichen zu können, auf $^3/_{100}$ Mol umgerechnet, auch die Wasserstoffwerte sind entsprechend umgeändert. Das Ergebnis zeigt sich am besten auf beiliegendem Kurvenbild.

Die ausgeführten Versuche bestätigten die oben angeführte Ueberlegung und erbrachten deutlich den Beweis, dass die Tolan-o,o'-disulfosäure und mithin auch die p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure wirklich der angenommenen Formel entsprechen, dass sie also Acetylenderivate sind.

Der Direktion der Gesellschaft für Chemische Industrie sei an dieser Stelle für das durch Vermittlung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, mir zur Verfügung gestellte Ausgangsmaterial verbindlichst gedankt.

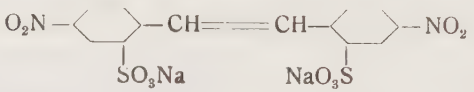
Hydrierungskurven.



EXPERIMENTELLER TEIL.

I. p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure, ihre Salze und ihre Oxydation.

Dinatriumsalz der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure.



Das «technisch» reine Dinatriumsalz, von der Gesellschaft für Chemische Industrie freundlichst zur Verfügung gestellt, wurde zweimal aus destilliertem Wasser umkrystallisiert und bei Zimmertemperatur im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt. Es war nach 14 Tagen gewichtskonstant und nach seinen Natriumbestimmungen ein Pentahydrat.

0,1613 g Substanz	gaben	0,0407 g	Na_2SO_4
0,2000 g „	„	0,0499 g	„
0,2000 g „	„	0,0506 g	„
$C_{14}H_8O_{10}N_2S_2Na_2 + 5\ H_2O$	Ber.	Na 8.15 %	
$C_{14}H_8O_{10}N_2S_2Na_2 + 6\ H_2O$[1])	„	7,90 %	
	Gef.	8,12 %	
	„	8,05 %	
	„	8,20 %	

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde die Substanz auf 200° erhitzt, sie zeigte aber bei dieser Temperatur keine Gewichtsabnahme. Eine solche trat erst beim Erwärmen auf 250° ein.

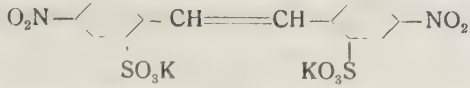
5,0000 g Substanz gaben nach fünftägigem Erhitzen auf 250—260° eine Abnahme von 0,7944 g Wasser = 15,89 %. Berechnet für völlige Entwässerung des Pentahydrates: 15,96 %.

[1]) Helv. IX, 950 (1926).

0,2000 g der so getrockneten Substanz gaben 0,0598 g Na_2SO_4.

$C_{14}H_8O_{10}N_2S_2Na_2$ Ber. Na 9,70 %
Gef. 9,65 %

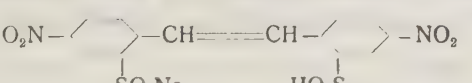
Dikaliumsalz der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure.



5 g des umkrystallisierten Dinatriumsalzes wurden in 35 cm³ heissem Wasser gelöst und mit 25 cm³ einer kaltgesättigten Kaliumchloridlösung versetzt, worauf das schwerer lösliche Dikaliumsalz krystallisierte. Nach dem Erkalten wurde es abgesaugt und mit wenig Wasser ausgewaschen. Die Substanz wurde darauf nochmals aus 150 cm³ kaliumchloridhaltigem heissem Wasser und zum Schluss aus reinem Wasser umkrystallisiert.

Goldgelbe Krystalle, die sich an der Oberfläche allmählich dunkler färbten. Das Salz zeigte bei 140° keine Gewichtsabnahme, ist also bereits wasserfrei aus der Lösung ausgefallen. Es krystallisierte also ohne Wasser, und stimmt mit dem von Fischer und Hepp[1]) dargestellten bei 140° getrockneten Dikaliumsalz überein.

Mononatriumsalz der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure.



Löst man 40 g Dinatriumsalz der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure in 400 cm³ heissem Wasser und versetzt mit 80—100 cm³ konzentrierter Salzsäure, so fällt das saure Ntriumsalz fast vollständig aus. Bei nochmaligem Ausfällen aus heissem Wasser mit Salzsäure bleibt der Natriumgehalt bestehen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus reinem Wasser erhält man hellgelbe Nadeln, die im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden.

0,4175 g Substanz verbrauchten 8,06 cm³ 0,1-n NaOH
$C_{14}H_9O_{10}N_2S_2Na + 4\ H_2O$ Ber. 8,00 „ „ „
0,5000 g Substanz gaben 0,0629 g Na_2SO_4.
$C_{14}H_9O_{10}N_2S_2Na + 4\ H_2O$ Ber. Na. 4,30 %
Gef. „ 4,08 %

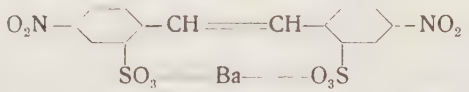
Beim Trocknen auf dem Wasserbad verloren 5,0537 g Salz 0,7050 g Wasser = 13,95 %.

$C_{14}H_9O_{10}N_2S_2Na + 4\ H_2O$ Ber. 4 H_2O: 13,74 %

[1]) B. 26, 2234.

Demnach enthält das Mononatriumsalz der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure vier Krystallwasser und kann durch Trocknen bei ca. 100° entwässert werden. Das saure Natriumsalz zersetzt sich bei 295° unter Schwarzfärbung.

Bariumsalz der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure.



10 g reines Dinatriumsalz wurden in 150 cm³ heissem Wasser gelöst und solange mit einer gesättigten Chlorbariumlösung versetzt, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrte. Nach halbstündigem Stehen wurde der krystallinische gelbe Niederschlag abfiltriert, mit destilliertem Wasser ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

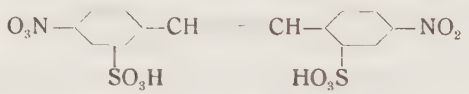
0,1879 g Substanz gaben 0,0774 g $BaSO_4$

$C_{14}H_8O_{10}N_2S_2Ba$ Ber. Ba 24,24 %

Gef. 24,41 %

Das Bariumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich.

Freie p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure.



10,8950 g Bariumsalz wurden in 150 cm³ Wasser aufgeschlämmt und mit 76,00 cm³ 0,5-n.Schwefelsäure versetzt. Laut Berechnung sollte man 77,06 cm³ anwenden, doch gibt man etwas weniger hinzu, damit die Lösung keine freie Schwefelsäure enthält. Der weisse Niederschlag von Bariumsulfat enthält daher noch einige gelbe Krystalle von Bariumsalz. Nun filtrierte man ab und dampfte das Filtrat ein. Es hinterblieb die freie p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure als hellgelbe, verfilzte, nicht hygroskopische Nadeln.

0,3893 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation

17,95 cm³ 0,1-n.NaOH

$C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2$ Ber. 18,10 cm³ 0,1-n NaOH.

0,3094 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation

14,40 cm³ 0,1-n.NaOH

$C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2$ Ber. 14,39 cm³ 0,1-n NaOH.

Die freie Säure ist also zweibasisch titrierbar, und ihr Zersetzungspunkt liegt zwischen 230—240°.

Sie lässt sich weder durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure, noch durch zweistündiges Erhitzen auf 200° in eine einbasische Laktonsäure überführen, wohl aber gelingt dies auf dem Wege über das Dibromid.[1])

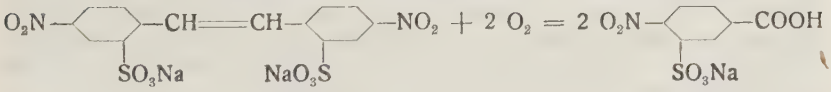
Die Darstellung durch Zerlegen des Bariumsalzes mit Schwefelsäure ist der sicherste Weg zur Herstellung der freien Säure, doch kann sie auch nach Green und Wahl[2]) erhalten werden, indem man 10 g Dinatriumsalz der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure in 200 cm³ kochendem Wasser löst und mit 400 cm³ siebenundzwanzigprozentiger Salzsäure (grosser Ueberschuss) versetzt. Kühlt man rasch durch laufendes Wasser, so krystallisiert die zweibasische Säure in hellgelben[3]) Blättchen, die nach Auswaschen mit wenig Wasser und nach Trocknen im Vakuum über Aetzkali und im Trockenschrank bei 150° von mir titriert wurden.

0,5148 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation
23,55 cm³ 0,1-n.NaOH.

$C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2$ Ber. 23,94 cm³ 0,1-n.NaOH.

Lässt man die obige Lösung aber langsam erkalten, so erhält man das Mononatriumsalz in gelben Nadeln. Durch diese Versuche werden also die von anderer Seite[4]) bezweifelten Angaben von Green und Wahl bestätigt.

Oxydation des Dinatriumsalzes der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure mit sodaalkalischem Permanganat.



Man löste 20 g p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosaures Natrium auf dem Wasserbad in 150 cm³ Wasser auf und gab 500 cm³ sodaalkalisches Permanganat (dargestellt durch Lösen von 30 g Kaliumpermanganat und ca. 10 g Soda in 750 cm³ Wasser) hinzu. Da der abgeschiedene Braunstein den Endpunkt der Oxydation, den man durch eine bleibende Rotfärbung der Flüssigkeit erkennt, verdeckte, wurde er abfiltriert. Nach weiterer Zugabe von 35 cm³ Permanganat zum Filtrat war die Reaktion beendigt. Die Rotfärbung der Lösung blieb auch nach einstündigem Erhitzen bestehen.

Gesamtverbrauch = 22 g $KMnO_4$.

[1]) Helv. IX, 950 (1926).
[2]) B. 31, 1078; vgl. auch die frühere Arbeit B. 30, 3100.
[3]) Green und Wahl beschrieben sie in der ersten Arbeit als farblos, doch können wir die Angaben ihrer zweiten Arbeit bestätigen.
[4]) B. 31, 355 (1898).

Nachdem die stark alkalische Lösung mit konzentrierter Salzsäure in grossem Ueberschuss versetzt worden war, filtrierte man nochmals und dampfte die hellgelbe klare Lösung auf 50—100 cm^3 ein. Nach zwölfstündigem Stehen erhielt man eine Krystallisation schöner grosser hellgelber Nadeln, die nochmals aus reinem Wasser umkrystallisiert wurden. Die Substanz wurde bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und im Vakuum über Schwefelsäure und Aetzkali aufbewahrt.

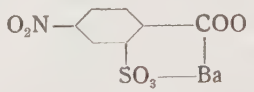
Es liegt das offenbar auch in salzsaurer Lösung beständige Mononatriumsalz der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure vor, wie aus dem Natriumgehalt und der Titration hervorgeht.

0,3000 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation
10,45 cm^3 0,1-n NaOH.
$C_7H_4O_7NSNa + 1\ H_2O$ Ber. 10,45 cm^3 0,1-n NaOH.

0,3000 g Substanz gaben 0,0768 g Na_2SO_4
$C_7H_4O_7NSNa + 1\ H_2O$ Ber. Na 8,01 %
Gef. 8,30 %

Ein Monokaliumsalz der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure ist in der Literatur[1]) bekannt. Es krystallisiert ebenfalls mit einer Molekel Wasser.

10 g Mononatriumsalz wurden in ca. 100 cm^3 Wasser heiss gelöst und mit einem starken Ueberschuss einer gesättigten Bariumchloridlösung versetzt. Beim Abkühlen mit Eis erhielt man feine Krystalle, die abgesaugt und mit wenig Wasser ausgewaschen wurden. Zur Umkristallisation löste man 2 g Bariumsalz durch Kochen in 500 cm^3 Wasser auf und fällte das Salz durch Abkühlen wieder aus. Nach dem Abfiltrieren wurde das Präparat bei 120° getrocknet. Es liegt das neutrale Bariumsalz vor.



0,2132 g Substanz gaben 0,1284 g $BaSO_4$
$C_7H_3O_7NSBa$ Ber. Ba 35,86 %
Gef. 35,41 %

Die freie zweibasische Säure wurde wie üblich über das Bariumsalz dargestellt. 0,8530 g Bariumsalz wurde mit 42 cm^3 0,1-n Schwefelsäure (ber. 46 cm^3) versetzt, vom Bariumsulfat und nicht umgesetztem Salz abfiltriert, eingedampft und die ausgefallenen Krystalle bei 110—120° getrocknet.

[1]) Am. 1, 350; 9, 411; 11, 179; Bl. (3) 6, 395.

0,1324 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation
10.55 cm³ 0,1-n NaOH
0 1068 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation
8,40 cm³ 0,1-n NaOH

$C_7H_5O_7NS$ Ber. 10,71 cm³ 0,1-n OaOH.
8,60 cm³ 0,1-n NaOH

Bei der Oxydation von p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosaurem Natrium zur Carbonsäure in alkalischer Lösung sollte man theoretisch für eine Molekel Stilben vier Atome Sauerstoff gebrauchen, es waren aber 4,9 Atome verbraucht worden, was sich durch Verunreinigungen des Permanganats und einer unvermeidlichen Ueberoxydation erklären lässt.

II. Unterschiede zwischen p,p'-Dinitrotolan-, p,p'-Dinitrostilben- und p,p'-Dinitrodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure.

Löslichkeit.

Zur Unterscheidung von p,p'-Dinitrostilben- und p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure wurde bis jetzt eine Löslichkeitsbestimmung der Kaliumsalze ausgeführt.

Je 10 g Dikaliumsalz beider Säuren wurden in 500 cm³-Messkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt und sechs Stunden unter öfterem Schütteln bei Zimmertemperatur (19°) stehen gelassen. Es blieb in beiden Versuchen ein Bodenkörper zurück. Nach Filtrieren wurden je 100 cm³ der beiden Lösungen in einer gewogenen Schale auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft und im Vakuum über Schwefelsäure erkalten gelassen. Nachdem diese Behandlung bis zur Gewichtskonstanz wiederholt war, betrugen die Gewichstmengen der Salze:

0,3448 g p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosaures Kalium, also 1 g löslich in 290 cm³ Wasser.

1,1363 g p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosaures Kalium, also 1 g löslich in 88 cm³ Wasser.

Das Tolansalz ist also etwa 3,3-mal leichter löslich, als das entsprechende Stilbenderivat.

Unterschied im Verhalten gegen Säure.

Charakteristisch ist ferner als Unterschied das verschiedene Verhalten der Natriumsalze beim Ansäuern. Das Dinatriumsalz der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure zeigt auch bei starkem Ansäuern seiner Lösung grosse Neigung das stabile saure Salz zu bilden. Die freie Säure ist durch Einwirkung von Salzsäure nur unter ganz bestimmten Bedingungen[1]) erhältlich. Die Tolanver-

[1]) B. 31, 1078; B. 30, 3100.

bindung ist hingegen ohne Schwierigkeit als freie Säure darstellbar. Wohl wird beim einmaligen Fällen mit Salzsäure noch ein aschehaltiges Produkt erhalten, doch wird dieses nach nochmaligem Umfällen mit Säure aschefrei und ist zweibasisch. Dieser Unterschied ist charakteristisch und beruht offenbar darauf, dass das saure Natriumsalz der Tolanreihe nicht schwer löslich ist.

0,5000 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation
19.15 cm³ 0.1-n NaOH.

$C_{14}H_8O_{10}N_2S_2 + 5\,H_2O$ Ber. 19.30 cm³ 0,1-n NaOH.

Verhalten beim Erhitzen.

Eine weitere Unterscheidung ist folgende. Während die p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure sich beim Erhitzen in eine einbasische Laktonsäure umlagert, bleibt die p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure auch bei halbtägigem Erhitzen auf 150° noch zweibasisch, woraus hervorgeht, dass bei dieser Temperatur keine Laktonbildung eintritt. Erst bei 230—240° zersetzt sich die Säure.

Optisches Verhalten.

Spektroskopische Untersuchung der p,p'-Dinitrotolan-, p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure, des sauren Natriumsalzes und des Dinatriumsalzes der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure, sowie der p,p'-Dinitrodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure.

Eichung des geradsichtigen Spektroskopes.

Das Quecksilberdampfspektrum, dessen Wellenlängen für die verschiedenen Linien aus der Literatur[1]) entnommen wurden, diente zur Bestimmung der Skalenwerte, die den Mittelwert aus je drei Ablesungen bildeten.

	Wellenlängen in A. E.	abgelesene Skalenwerte
Rote Linie bei	6234	2,076
Hellgrüne „ „	5790	2,285
Gelbe „ „	5460	2,488
Blaugrüne „ „	4916	2,951
Blaue „ „	4358	3,728
2. Violette „ „	4046	4,439

Bei den freien Säuren wurde eine genau zehnprozentige Lösung, bei den Natriumsalzen eine fünfprozentige Lösung verwendet. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus je fünf Ablesungen. Es zeigte sich überall ein kontinuierliches Band im Gebiete der kürzeren Wellen, dessen Endpunkt (längste Welle) bestimmt wurde.

[1]) Optische Methoden der Chemie. Fritz Weigert (1927).

Zehnprozentige Lösung der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure.

Schichtdicke des Keils:	abgelesene Skalenteile:	λ in $\mu\mu$:
1,5 cm	3,319	462
1,0 cm	3,339	460
0,5 cm	3,428	452
Minimale Schichtdicke	3,623	442

Zehnprozentige Lösung der p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure.

1,5 cm	3,268	464
1,0 cm	3,309	463
0,5 cm	3,403	455
Minimale Schichtdicke	3,717	436

Fünfprozentige Lösung des sauren Natriumsalzes der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure.

1,5 cm	3,429	452
1,0 cm	3,469	450
0,5 cm	3,527	447
Minimale Schichtdicke	3,739	434

Fünfprozentige Lösung des Dinatriumsalzes der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure.

1,5 cm	3,436	451
1,0 cm	3,467	450
0,5 cm	3,544	446
Minimale Schichtdicke	3,768	432

Zehnprozentige Lösung der p,p'-Dinitrodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure.

1,5 cm	3,873	426

Wie man aus obigen Zahlen ersehen kann, besitzt das Absorptionsende der freien p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure die längste Welle, gefolgt von der freien p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure, doch sind die Unterschiede nicht so gross, dass sie als charakteristische Unterscheidung dienen könnten. Die Wellenlängen des sauren Natriumsalzes und des Dinatriumsalzes der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure sind unter sich fast gleich. Die kürzeste Wellenlänge besitzt die p,p'-Dinitrodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure, ist also weniger farbig und deutlich von den anderen beiden zu unterscheiden.

Kolorimetrische Untersuchung der p,p'-Dinitrotolan-, p,p'-Dinitrostilben-, p,p'-Dinitrodesoxybezoin-o,o'-disulfosäure, des sauren Natriumsalzes und des Dinatriumsalzes der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure.

Es kamen bei allen fünf Substanzen zehnprozentige Lösungen in Anwendung und wurden so gut wie möglich nach ihrer Farbintensität verglichen, indem die Lösungen auf gleiche Farbstärke eingestellt wurden, und die Schichtdicke bestimmt wurde.

	Schichtdicke	Rel. Farbintensität:
p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure .	4,84	20,66
Dinatriumsalz der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure	5,75	17,39
Saures Natriumsalz der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure . .	7,84	12,75
p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure .	10,00	10,00
p,p'-Dinitrodesoxybenzoin - o,o'-disulfosäure	240,00	0,41

Hier ist der Unterschied zwischen p,p'-Dinitrostilben-o,o'-didisulfosäure und p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure schärfer ausgeprägt.

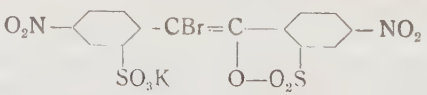
Wie man aus den Ergebnissen der relativen Farbintensitäten ersehen kann, ist die letztgenannte Säure ca. doppelt so farbstark, wie das entsprechende Stilbenderivat. Am farbschwächsten ist die p,p'-Dinitrodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure.

Halogenierung.

Bromierung des Kaliumsalzes der p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure bei 15°.

Versuch I.

Zu einer Lösung von drei Gramm Kaliumsalz in 100 cm³ Wasser gab man 0.97 g Brom (2 Atome Brom + 10 % Ueberschuss) hinzu und brachte dasselbe durch kräftiges Schütteln in Lösung. Ueber Nacht schied sich ein hellgelbes krystallinisches Pulver ab, das abfiltriert, mit wenig Wasser ausgewaschen und zwei Stunden im Vakuum über Schwefelsäure und Aetznatron getrocknet wurde. Das Produkt war gewichtskonstant und gab folgenden Bromwert.



0,2500 g Substanz gaben 0,0879 g AgBr

$C_{14}H_6O_{10}N_2S_2KBr$ Ber. Br 14,68 %

Gef. 14,97 %

Versuch II.

Bei diesem Versuch wurde mit einem Rührwerk bromiert. das ausgefallene Produkt aber wie oben weiter behandelt.

0,3000 g Substanz gaben 0,1076 g AgBr

$C_{14}H_6O_{10}N_2S_2KBr$ Ber. Br 14,68 %

Gef 15,26 %

Da die Produkte beim Schütteln mit kaltem Wasser Bromgeruch zeigten, konnte es sich um eine Bromabspaltung oder um eine Abgabe des Mehrbetrages vom Analysenwert handeln. Um dies genau festzustellen, machte man folgenden Versuch.

Versuch III.

Man löste ca. 3 g Substanz, die beim Schütteln noch Bromgeruch zeigte, in heissem Wasser auf und dampfte sie ungefähr eine Viertelstunde in einer offenen Schale auf dem Wasserbad ein. Beim Erkalten bildeten sich hellgelbe Krystalle, die abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und im Exsikkator wie gewohnt getrocknet wurden.

0,4000 g Substanz gaben 0,1389 g AgBr

0,6000 g „ „ 0,0965 g K_2SO_4

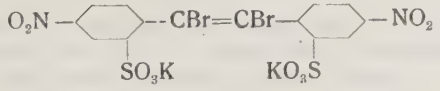
0,3000 g „ „ 13,40 cm^3 N_2 (14°,732 mm)

$C_{14}H_6O_{10}N_2S_2KBr$ Ber. Br. 14,68 K 7,15 N 5,13 %

Gef. 14,78 7,21 5,04 %

Es handelt sich also hier um eine Umkrystallisation, indem das reine Brom-monolakton der p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure beim Erwärmen des Analysenplus an Brom abgab.

Bromierung des Dikaliumsalzes der p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure bei 0.



Versuch I.

3 g Dikaliumsalz wurden in 100 cm^3 Wasser kalt gelöst und die Lösung auf 0° abgekühlt. Nun gibt man unter ständigem Rühren 2,09 g Brom (4 Atome Brom + 10 % Ueberschuss) hinzu. Es fällt sofort ein hellgelbes Produkt aus, das sich mit der Zeit durch das überschüssige Brom dunkler färbt. Am anderen Tage wurden die Krystalle abfiltriert und ohne auszuwaschen auf Ton gebracht. Nachdem man die Substanz 20 Minuten im Vakuum über Schwefelsäure und Aetznatron belassen hatte, zeigte sie keinen Bromgeruch mehr und war gewichtskonstanr.

0,2000 g Substanz gaben 0,1142 g AgBr.
0,2000 g „ „ 0,1135 g „
$C_{14}H_6O_{10}N_2S_2K_2Br_2$ Ber. Br 24,09 %
Gef. 24,15 %
24,30 %

Versuch II.

Bei einem zweiten Versuch löste man 6 g Dikaliumsalz in 400 cm³ Wasser, kühlte auf 0° ab und bromierte mit 4,19 g Brom (4 Atome Brom + 10 % Ueberschuss) wie oben. Nach fünftägigem Stehen krystallisierten grosse gelbe Nadeln aus, die abfiltriert und mit wenig Wasser ausgewaschen wurden. Um die letzten Spuren von Brom und Feuchtigkeit zu beseitigen, evakuierte man noch zwei Stunden im Exsikkator.

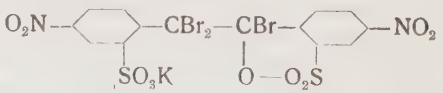
0,2000 g Substanz gaben 0,1123 g AgBr
0,4000 g „ „ 0,1020 g K_2SO_4
0,3000 g „ „ 11,25 cm³ N_2 (15°,734 mm)
$C_{14}H_6O_{10}N_2S_2K_2Br_2$ Ber. Br 24,09 K 11,74 N 4,17 %
Gef. 23,90 11,43 4,23 %

Versuch III.

Zu einer eisgekühlten Lösung von 5 g p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosaurem Kalium in 400 cm³ Wasser gab man unter ständigem Schütteln 2,61 g Brom (3 Atome Brom + 10 % Ueberschuss)[1]) hinzu, die nach ca. einer Viertelstunde in Lösung gegangen waren. Nach sechstägigem Stehen in offener Schale krystallisierten hellgelbe Nadeln aus, die abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

0,3000 g Substanz gaben 0,1716 g AgBr
$C_{14}H_6O_{10}N_2S_2K_2Br_2$ Ber. Br 24,09 %
Gef. 24,33 %

Im Filtrat vom Dibromid von Versuch III. erhielt man eine weitere Krystallisation, die unter Zusatz von grösseren Mengen Brom wieder in Lösung ging. Nachdem man die Flüssigkeit drei Tage bei tiefer Temperatur stehen gelassen hatte, schieden sich braunrote Nadeln ab, die abgesaugt und im Vakuum wie üblich getrocknet und vom überschüssigen Brom befreit wurden. Es liegt das Tribromderivat der Formel



vor.

[1]) Bromiert man bei diesen Versuchen mit grossem Ueberschuss an Brom, so erhält man das Tribromid; vgl. weiter unten.

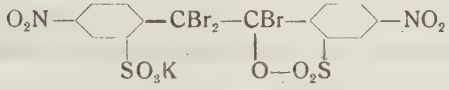
0,2000 g Substanz gaben 0,1417 g AgBr
0,5000 g „ „ 0,0571 g K_2SO_4

$C_{14}H_6O_{10}N_2S_2KBr_3 + 5H_2O$ Ber. Br 30,20 K 5,00 %
Gef. 30,14 5,12 %

Bromierung des Dikaliumsalzes der p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure bei 60°.

Versuch I.

In eine Lösung von 3 g p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosaurem Kalium in 100 cm³ Wasser von 60° liess man 2,09 g Brom (4 Atome + 10 % Ueberschuss) einlaufen, und rührte solange, bis alles elementare Brom in Lösung gegangen war. Nach ein bis zwei Minuten fiel das gelbgefärbte Bromierungsprodukt aus, das abgenutscht und mit wenig Wasser ausgewaschen wurde. Es wurde auf Ton im Vakuum gewichtskonstant getrocknet. Die Analyse zeigt, dass das Tribromderivat vorliegt.



0,1709 g Substanz gaben 0,1197 g AgBr
0,1843 g „ „ 0,1300 g AgBr
0,5000 g „ „ 0,0556 g K_2SO_4

$C_{14}H_6O_{10}N_2S_2KBr_3 + 5H_2O$ Ber. Br 30,20 K 5,00 %
29,78 4,98 %
30,00

Versuch II.

5 g Dikalumsalz wurden in 200 cm³ Wasser gelöst und auf 60° erwärmt. Nach Zugabe von 3,49 g Brom (4 Atome Brom + 10 % Ueberschuss) schüttelte man solange bis alles elementare Brom gelöst war. Es krystallisierte sofort ein stark gelb gefärbter Niederschlag aus, der abgesaugt und ohne auszuwaschen bei **60—80°** getrocknet wurde. Bei dieser Prozedur färbte sich das Präparat unter starkem Bromgeruch heller. Nachdem man es noch eine halbe Stunde über Schwefelsäure und Aetznatron evakuiert hatte, wurde das Bromierungsprodukt analysiert.

0,2000 g Substanz gaben 0,1491 g AgBr

$C_{14}H_6O_{10}N_2S_2KBr_3 + 5H_2O$ Ber. Br 30,20 %
Gef. 31,72 %

Versuch III.

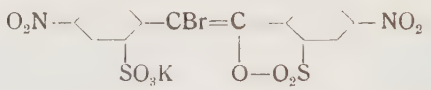
Weitere 5 g Dikaliumsalz wurde wie oben bromiert, der Niederschlag abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen und noch feucht im Exsikkator über Schwefelsäure und Aetznatron evakuiert.

Nach zwei Tagen zeigte das Präparat eine Gewichtsabnahme von 7 mmg. Nachdem man nochmals einen Tag evakuierte war es gewichtskonstant.

0,1500 g	Substanz	gaben	0,1075 g	AgBr	
0,2000 g	„	„	0,1410 g	AgBr	
0,4000 g	„	„	0,0460 g	K_2SO_4	
$C_{14}H_6O_{10}N_2S_2KBr_3 + 5\ H_2O$		Ber.	Br 30,20		K 5,00 %
		Gef.	30,50		5,15 %
			30,00		

Die in obiger Formel angeführten fünf Krystallwasser sind experimentell nicht bewiesen, da sich das Tribrom-monolakton beim Erhitzen auf 110° unter Bromabspaltung zersetzt (siehe unten), und man deshalb keine Entwässerung durchführen konnte. Die Annahme der fünf Molekel Wasser stützt sich auf die verschiedenen, auf die Formel stimmenden Analysenresultate.

Brom-monolakton der p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure.



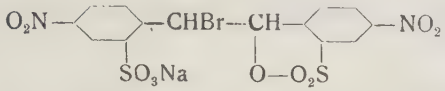
Löst man 3 g Dibromid der p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure durch Erhitzen auf 70—80° in ca. 50 cm³ Wasser auf, so scheidet sich ein hellgelbes Krystallpulver ab, das filtriert und mit wenig Wasser ausgewaschen wurde. Die Substanz wurde im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,3000 g	Substanz	gaben	0,1041 g	AgBr	
0,5000 g	„	„	0,0806 g	K_2SO_4	
$C_{14}H_6O_{10}N_2S_2KBr$		Ber.	Br 14,68		K 7,15 %
		Gef.	14,75		7,24 %

Es hatte sich durch das Erhitzen des primär entstehenden Dibromids (vgl. oben) Brom-monolakton gebildet. Das gleiche Resultat erhielt man beim Erhitzen des Tribrom-monolakton der p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure. Auch hier war der Rückstand, wie das untenstehende Analysenergebnis zeigt, Brom-monolakton.

0,3000 g	Substanz	gaben	0,1046 g	AgBr	
0.5000 g	„	„	0,0781 g	K_2SO_4	
$C_{14}H_6O_{10}N_2S_2KBr$		Ber.	Br 14,68		K 7,15 %
		Gef.	14,82		7,02 %

Bromierung des p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosauren Natriums bei 0°.



Da bei der Bromierung des p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosauren Kaliums in der Kälte das Dibromid entsteht, das in der Stilbenreihe unbekannt ist, versuchte man dasselbe analog darzustellen.

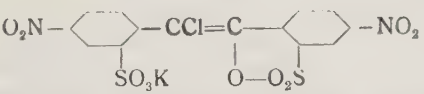
Nach Zusatz von 1,10 g Brom (2 Atome Brom + 10 % Ueberschuss) zu einer Lösung von 3 g p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosaurem Natrium bei 0° fielen nach einigem Stehen weisse verfilzte Nädelchen aus, die abfiltriert, durch Aufschlämmen in kaltem Wassr gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

0,3000 g Substanz gaben 0,1070 g AgBr
0,5000 g „ „ 0,0648 g Na_2SO_4

$C_{14}H_8O_{10}N_2S_2NaBr$	Ber.	Br 15,06	Na 4,33 %
	Gef.	15,18	4,20 %

Es entstand also bei der Bromierung in der Kälte im Gegensatz zur Tolanreihe kein Dibromid, sondern das Brom-monolakton.

Chlorierung des Kaliumsalzes der p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure bei 15°.



In eine Lösung von 3 g Dikaliumsalz in 100 cm^3 Wasser leitete man bei Zimmertemperatur Chlor ein. Nach einer halben Stunde begann ein weisses Pulver auszukrystallisieren. Nachdem man noch weitere 6 Stunden chloriert hatte, wurde der Gasstrom unterbrochen und das Reaktionsprodukt abgesaugt. Da die Substanz leicht löslich war, wusch man mit wenig Alkohol aus und trocknete die Krystalle im Vakuum über Schwefelsäure und Aetznatron bis zur Gewichtskonstanz.

0,4000 g Substanz gaben 0,1148 g AgCl
0,4000 g „ „ 0,0751 g K_2SO_4

$C_{14}H_6O_{10}N_2S_2KCl$	Ber.	Cl 7,10	K 7,80 %
	Gef.	7,12	8,42 %

Bei einem zweiten Versuch, der mit der gleichen Menge Dikaliumsalz und unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wur-

de, nur leitete man zwölf Stunden Chlor ein, ergab nachstehende Resultate.

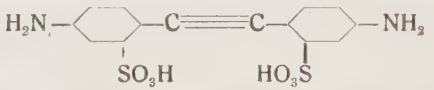
0,5000 g Substanz gaben 0,1431 g AgCl
0,5000 g „ „ 0,0877 g K_2SO_4

$C_{14}H_6O_{10}N_2S_2KCl$	Ber.	Cl 7,10	K 7,80 %
	Gef.	7.08	7,86 %

Das Chlorierungsprodukt beider Reaktionen war das Chlormonolakton der p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosäure.

Untersuchung der p,p'-Diaminotolan-o,o'-disulfosäure.

Darstellung des wasserfreien Präparates.



Zum Beweise der Formel (Ausschluss einer um eine Molekel Wasser reicheren p,p'-Diaminodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure) war die sorgfältige Entfernung des Krystallwassers nötig.

Zur Darstellung der reinen p,p'-Diaminotolan-o,o'-disulfosäure wurde das Rohprodukt mehrfach mit Soda warm gelöst und durch Zugabe von Salzsäure wieder ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und noch mehrmals zur vollständigen Reinigung mit heissem destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Um das Krystallwasser der p,p'-Diaminotolan-o,o'-disulfosäure zu bestimmen, wurde eine Portion der reinen Säure im Vakuumexsikkator getrocknet. Nach dem vierten Tag zeigte sich noch immer eine Gewichstabnahme. Daher brachte man die Substanz in einen Trockenschrank und erhitzte auf 100—110°. Jeweils nach zwei Stunden wurde durch Wägen auf etwaige Gewichtsabnahme geprüft. Bei weiteren Versuchen wurde direkt bei 140° getrocknet, wodurch eine schnellere Trocknung ohne Zersetzung erreicht wurde. Nachdem die Säure bei 110° bezw. 140° konstant blieb, wurden die folgenden Portionen titriert, weil die Titration hier die genaueste Analysenform ist.

0,3501 g p,p'-Diaminotolan-o,o'-disulfosäure wurden in ca. 20 cm^3 destilliertem Wasser aufgeschlämmt und zu dieser Suspension 0,1-n Natronlauge aus einer Bürette zugetröpfelt. Durch schwaches Erwärmen ging bei einem Laugenüberschuss sämtliche Säure in Lösung. Bei der Rücktitration mit 0,1-n Salzsäure wendet man am besten die Tüpfelmethode auf blaues und rotes Lakmuspapier an, und kann so sehr genau den Umschlag bestimmen.

I. Titration :

Angewandt : 25,00 cm³ 0,1-n NaOH
Zur Rücktitration verbraucht : 5,90 „ „ HCl

0,3501 g Säure
gebrauchten also zur Neutralisation : 19,10 cm³ 0,1-n NaOH
$C_{14}H_{12}O_6N_2S_2$ Ber. : 19,02 „ „ „

II. Titration :

Angewandt : 30,00 cm³ 0,1-n NaOH
Zur Rücktitration verbraucht : 7,60 „ „ HCl

0,4115 g Säure
gebrauchten also zur Neutralisation : 22,40 cm³ 0,1-n NaOH
$C_{14}H_{12}O_6N_2S_2$ Ber. : 22,36 „ „ „

III. Titration :

Angewandt : 20,00 cm³ 0,1-n NaOH
Zur Rücktitration verbraucht : 2,10 „ „ HCl

0,3287 g Säure
gebrauchten also zur Neutralisation : 17,90 cm³ 0,1-n NaOH
$C_{14}H_{12}O_6N_2S_2$ Ber. : 17,87 „ „ „

Aus vorstehenden Resultaten geht klar hervor, dass die so getrocknete p,p'-Diaminotolan-o,o'-disulfosäure kein Krystallwasser mehr enthält.

Ein bei 130° zur Konstanz getrocknetes Präparat wurde analysiert.

0,2346 g Substanz gaben 15,50 cm³ N_2 (17°,738 mm)
$C_{14}H_{12}O_6N_2S_2$ (wasserfrei) Ber. N 7,61%
Gef. 7,41%

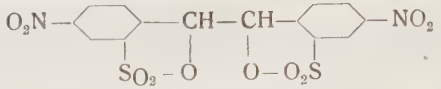
Hydrierungsversuch.

30,69 g p,p'-Diaminotolan-o,o'-disulfosäure, die nicht getrocknet waren, gebrauchten zur Neutralisation 153,10 cm³ Normalnatronlauge, was einem Gehalt von 28,5 g wasserfreier Säure entspricht. Ein Versuch, diese Lösung mit Wasserstoff und Nickelkatalysator zu hydrieren, ergab trotz der Acetylenbindung keine Aufnahme von Wasserstoff.

Dies stimmt überein mit den analogen Ergebnissen von Rupe und Metzger[1]), sowie Rupe und Vogler[2]) in ähnlichen Fällen.

[1]) Helv. VIII, 838 (1925).
[2]) Helv. VIII, 832 (1925).

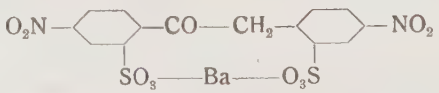
III. Aufspaltung des ringförmigen Dilaktons mit Ammoniak.



Versuche mit wässrigem Ammoniak.

10 g Dilakton wurden mit 30 cm³ Alkohol benetzt (beim Umsatz des Dilaktons mit wässrigem Ammoniak ist es zweckmässig, ersteres zunächst mit Alkohol zu benetzen um den Angriff zu beschleunigen) und mit 300 cm³ konzentriertem wässrigem Ammoniak unter Umschwenken versetzt. Es entstand zunächst nur eine ganz schwachviolette Färbung. Jetzt wurde mit Rücksicht auf das Schäumen vorsichtig angewärmt und sechs Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt, wobei alle Substanz mit tiefviolettroter Farbe in Lösung ging. Diese Färbung kommt weder den Abkömmlingen der p,p'-Dinitrotolan-, noch der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure zu, sie ist vielmehr charakteristisch für die Verbindungen vom Typus der p,p'Dinitrodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure, bezw. allgemein für solche Verbindungen, welche ein farbiges chinoides Isonitrosalz geben können.

Die Lösung wurde auf 25—30 cm³ eingedampft, wobei das überschüssige Ammoniak entwich, und heiss mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, wobei die Farbe nach Gelb umschlug. Beim Erkalten erhielt man einen Krystallbrei, der abgesaugt und zweimal aus je 30 cm³ heissem destilliertem Wasser umkrystallisiert wurde. Das so erhaltene Produkt gab keine Chlorionenreaktion, enthielt also kein Ammoniumchlorid beigemischt. Zur Untersuchung wurde die Substanz in ihr Bariumsalz übergeführt, indem man die Gesamtmenge in 100 cm³ heissem Wasser löste und mit konzentrierter Bariumchloridlösung fällte. Die braunen Krystalle wurden durch Aufschlämmen und Auswaschen mit Wasser solange gereinigt bis das Filtrat keine Chlorionenreaktion mehr zeigte. Dann wurden sie im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus den obengenannten und den Analysenwerten geht hervor, dass das neutrale Bariumsalz der p,p'-Dinitrodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure vorliegt. Die Bariumbestimmung fiel allerdings etwas zu niedrig aus.



0,3000 g Substanz gaben 0,1178 g $BaSO_4$ (Bariumbestimmung)
0,3000 g „ „ 0,1185 g „ „
0,3242 g „ „ 0,2616 g „ (Schwefelbestimmung)
0,4012 g „ „ 17,30 cm³ N_2 (10°, 734 mm)
1,0472 g „ verbrauchten nach Kjeldahl 39,20 cm³ 0,1-n H_2SO_4

$C_{14}H_8O_{11}N_2S_2Ba$	Ber.	N 5,06	S 11,57	Ba 24,77 %
	Gef.	4,96	11,07	23,06 %
		5,20		23,20 %

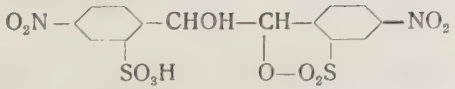
Zur Darstellung der freien Säure wurden eine Aufschlämmung von 3,1290 g Bariumsalz in ca. 20—30 cm³ Wasser siedendheiss mit 50 cm³ 0,1-n. Schwefelsäure (etwas zu wenig, ber. 56,5 cm³) versetzt, fünf Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und vom Bariumsulfat und nicht umgesetzten Bariumsalz abfiltriert. Die Lösung wurde auf ein Drittel eingedampft und schied über Nacht Krystalle aus, welche im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Sie liessen sich zweibasisch titrieren.

0,5000 g Substanz
verbrauchten zur Neutralisation 23,02 cm³ 0,1-n NaOH
0,5000 g Substanz
verbrauchten „ „ 23,01 cm³ 0,1-n NaOH
$C_{14}H_{10}O_{11}N_2S_2$ Ber. 22,40 cm³ 0,1-n NaOH

Umsetzung des Dilaktons mit Ammoniak unter milderen Bedingungen.

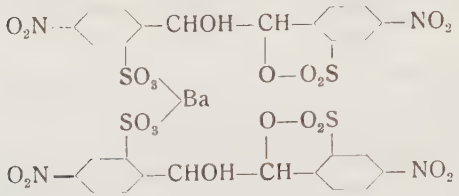
Isolierung der einbasischen Laktonsäure.

5 g Dilakton wurden mit 15 cm³ Alkohol benetzt und mit 100 cm³ konzentriertem wässrigem Ammoniak n u r zwei Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Die klare violettrote Lösung wurde auf 20 cm³ eingedampft und mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert. Beim Erkalten erstarrte sie zu einem Krystallbrei, der abgenutscht und mit wenig Wasser ausgewaschen wurde. Zur Reinigung wurde er noch zweimal aus je 50—100 cm³ Wasser umkrystallisiert.



0,7888 g Substanz
verbrauchten zur Neutralisation 17,10 cm³ 0,1-n NaOH
$C_{14}H_{10}O_{11}N_2S_2$ Ber. 17,60 „ „ „
0,5000 g Substanz
verbauchten zur Neutralisation 10,95 „ „ „
$C_{14}H_{10}O_{11}N_2S_2$ Ber. 11,15 „ „ „

Bariumsalz der einbasischen Laktonsäure.



Die freie Säure wurde in heissem Wasser gelöst und durch Zusatz von konzentrierter Bariumchloridlösung das Bariumsalz ausgefällt. Nach Erkalten wurde der gelbe Krystallkuchen abgesaugt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorionenreaktion ausgewaschen. Das Bariumsalz ist in heissem Wasser löslich.

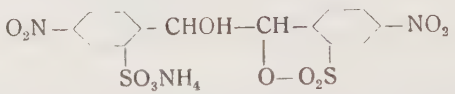
0,4958 g Substanz gaben 25.30 cm³ N_2 (12°, 735 mm)
0,3000 g „ „ 0,2664 g $BaSO_4$ (Schwefelbestimmung)
0,3000 g „ „ 0,0682 g „ (Bariumbestimmung)
0,5000 g „ „ 0,1158 g „ „

$C_{28}H_{18}O_{22}N_4S_4Ba$	Ber.	N 5,45	S 12,46	Ba 13,33 %
	Gef.	5,80	12,20	13,36 %
				13,62 %

Versuche in der Kälte.

1 g Dilakton (VI), das mit wenig Alkohol benetzt war, wurde mit 40 cm³ konzentriertem wässrigem Ammoniak übergossen und unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach ungefähr drei Wochen hatte sich alles Dilakton umgesetzt, wobei sich Krystalle am Boden abschieden. Dieselben wurden abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es war das Ammoniumsalz der einbasischen Laktonsäure vom Typus der p,p'-Dinitrodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure entstanden.



0,2500 g Substanz gaben 20,30 cm³ N_2 (15°,732 mm)
0,2502 g „ „ 20,50 „ „ (16°,736 mm)

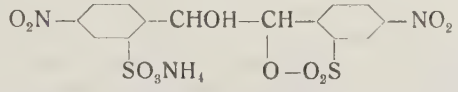
$C_{14}H_{13}O_{11}N_3S_2$	Ber.	N 9,07 %	
	Gef.	9,13 %	
		9,25 %	

Aufspaltung des Dilaktons mit alkoholischem Ammoniak.

Zu den folgenden Versuchen wurde absoluter Alkohol verwendet, der über wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet und dann mit Ammoniakgas gesättigt war.

Man versetzte 5 g Dilakton mit 50 cm³ alkoholischem Ammoniak und erhitzte 40 Minuten lang auf dem Wasserbad. Schon nach den ersten zehn Minuten Kochen war sämtliches Dilakton unter Rotfärbung in Lösung gegangen. Nach dem Erkalten der klaren Flüssigkeit krystallisierte ein Salz aus, das abfiltriert und zur Reinigung noch zweimal aus je 20 cm³ destilliertem Wasser umkrystallisiert wurde. Nach vierundzwanzigstündigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure war das Salz gewichtskonstant.

Die Analyse ergab, dass ausser Ammonsalzbildung kein weiteres Stickstoffatom eingetreten war.



0,3060 g Substanz gaben 24,40 cm³ N_2 (15,5°,739 mm)

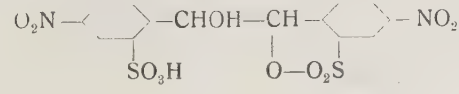
$C_{14}H_{13}O_{11}N_3S_2$	Ber.	N 9,07 %
	Gef.	9,01 %

Um festzustellen, ob die Verseifung auch ohne Erhitzen gelingt, schüttelte man das Dilakton kalt mit alkoholischem Ammoniak. Nach einer Stunde war alle Substanz gelöst und nach zwölfstündigem Stehen krystallisierte dasselbe Ammonsalz (siehe obenstehende Formel) aus, das abgesaugt und im Exsikkator getrocknet wurde. Die anfänglich klar durchsichtigen Krystalle hatten sich beim Trocknen getrübt, was auf eine Verwitterung derselben schliessen lässt. Es war also möglich, auch in der Kälte mit alkoholischem Ammoniak einen Laktonring aufzuspalten.

0,3708 g Substanz gaben 28,90 cm³ N_2 (13°,738 mm)

$C_{14}H_{13}O_{11}N_3S_2$	Ber.	N 9,07 %
	Gef.	8,90 %

Um die freie einbasische Säure zu erhalten, löste man 5 g Ammoniumsalz in ca. 50 cm³ Wasser heiss auf und säuerte mit Salzsäure stark an. Nach Stehen über Nacht krystallisierten Nadeln aus, die abfiltriert und mit wenig Wasser abgewaschen wurden. Beim Trocknen im Exsikkator verwitterten die Krystalle.

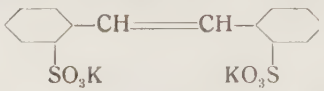


0,2646 g Substanz
verbrauchten zur Neutralisation 4,95 cm³ 0,1-n NaOH
$C_{14}H_{10}O_{11}N_2S_2 + 5\,H_2O$ Ber. 4,93 „ „ „
0,2000 g Substanz
verbrauchten zur Neutralisation 3,80 „ „ „
$C_{14}H_{10}O_{11}N_2S_2 + 5\,H_2O$ Ber. 3,73 „ „ „

IV. (Nitro-freie) Stilben- und Tolan-o,o'-disulfosäure und Abkömmlinge.

Stilben-o,o'-disulfosäure und Derivate.

Stilben-o,o'-disulfosaures Kalium.



Die Stilben-o,o'-disulfosäure wird nach dem Verfahren von Ruggli und Peyer[1]) durch Diazotierung und Entazotierung der p,p'-Diaminostilben-o,o'-disulfosäure erhalten. Nach Entfernung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff wird zur Trockene eingedampft und im Vakuum über Natronkalk die anhaftende Salzsäure entfernt. Man erhält so eine braune, lackartige, mässig hygroskopische Masse, die in dieser Form nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Auch das Dinatriumsalz der Stilben-o,o'-disulfosäure ist sehr leicht löslich.

Zur Isolierung in krystallisierter Form eignet sich hingegen das Kaliumsalz. 30 g der rohen Stilben-o,o'-disulfosäure wurden in 50—100 cm³ warmen Wasser gelöst und mit Normalkalilauge unter Prüfung mit Lakmuspapier neutralisiert. Nach Stehen über Nacht war etwa die Hälfte der berechneten Mengen Dikaliumsalz (15 g) auskrystallisiert. Ein weiterer Anteil kann durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen werden. Das Salz wurde dreimal aus heissem Wasser umkrystallisiert (15 g / 50 cm³ Wasser) und bildet dann gelbbraune feine Nädelchen, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad in ihrem Krystallwasser schmelzen. Es ist daher zweckmässiger, die Substanz bei Zimmertemperatur im Exsikkator zu trocknen. Nach 30 Stunden Aufbewahren im Vakuum war sie gewichtskonstant und wurde analysiert. Es liegt das Pentahydrat vor.

1,0000 g Substanz gaben 0,3412 g K_2SO_4
$C_{14}H_{10}O_6S_2K_2 + 5\,H_2O$ Ber. K 15,41 %
Gef. 15,30 %

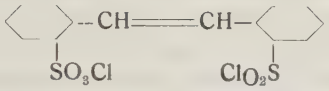
[1]) Helv. IX, 950 (1926).

Zur völligen Entwässerung wurde das Stilbensalz vorsichtig im Trockenschrank auf 130—140° erhitzt. Nach drei Stunden war es gewichtskonstant und wasserfrei.

0,3000 g Substanz gaben 0,1238 g K_2SO_4
0,3000 g „ „ 0,3320 g $BaSo_4$

$C_{14}H_{10}O_6S_2K_2$	Ber.	K 18,75	S 15,38 %
	Gef.	18,50	15,20 %

Säurechlorid der Stilben-o,o'-disulfosäure.



20 g des eben beschriebenen Dikaliumsalzes (Penthaydrat, zweckmässiger wäre wahrscheinlich das wasserfreie Salz) wurden in einer Schale mit 30 g Phosphorpentachlorid gut verrieben und der Brei eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Es bildete sich eine braune zähflüssige Masse, die noch warm in Eiswasser eingerührt zu braunen Krystallen erstarrte. Nach dem Abfiltrieren wurde das Säurechlorid noch dreimal mit kaltem Wasser kräftig verrieben und scharf abgenutscht. Das rohe Säurechlorid darf nicht über zwölf Stunden im Exsikkator (Vakuum, Schwefelsäure und Aetznatron) stehen gelassen werden, da es sich sonst unter Entwicklung von Salzsäure zersetzt.

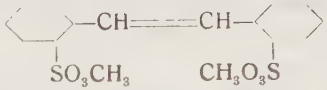
Um das Präparat rein zu erhalten, löste man 2,5 g (nach zwölfstündigem Stehen im Vakuumexsikkator) in 30—40 cm^3 siedendem Benzol. Da die Substanz noch Spuren Wasser enthält, bildet sich etwas Schmiere am Boden des Gefässes, von der man die Benzollösung abfiltriert. Die klare hellbraune Lösung lässt man nun im Vakuum neben Paraffin unter teilweisem Verdunsten krystallisieren und erhält so hellgelbe Krystalle, die sich bei 161° zersetzen.

Zur Analyse übergoss man 0,1000 g Säurechlorid in einem grösseren Becherglas mit 5—10 cm^3 Wasser (dest.), setzte etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrat, sowie 15—20 cm^3 reine rauchende Salpetersäure hinzu und erhitzte ein bis zwei Stunden im siedenden Wasserbad. Nach dieser Zeit war alle Substanz umgesetzt und man konnte das gebildete Siberchlorid nach Verdünnen mit heissem destilliertem Wasser abfiltrieren, auswaschen und bei 130° zur Konstanz trocknen.

0,1000 g Substanz gaben 0,0745 g AgCl

$C_{14}H_{10}O_4S_2Cl_2$	Ber.	Cl 18,83 %
	Gef.	18,40 %

Dimethylester der Stilben-o,o'-disulfosäure.

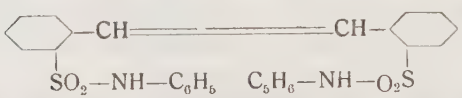


Zur Darstellung des Dimethylesters trug man 5 g reines Säurechlorid in 50—100 cm³ absoluten Methylalkohol ein. Da bei der Umsetzung zum Ester Salzsäure frei wird und diese das Reaktionsprodukt wiederum verseifen kann, gab man noch zur Neutralisation die berechnete Menge (2,23 g) trockenes Natriumbikarbonat portionsweise hinzu und schüttelte fleissig. Nach zwölf Stunden hatte sich alles Sulfochlorid unter Kohlensäureentwicklung und unter Abscheidung von Kochsalz umgesetzt, worauf man nach Abfiltrieren das neutral reagierende Filtrat in Eiswasser einlaufen liess. Der Ester schied sich ab, wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Substanz wurde aus absoluten Methylalkohol umkrystallisiert und zersetzt sich bei 168—170°.

4,666 mg Substanz gaben 8,900 mg CO_2 und 1,713 mg H_2O

$C_{16}H_{16}O_6S_2$	Ber.	C 52,17	H 4,34 %
	Gef.	52,01	4,09 %

Dianilid der Stilben-o,o'disulfosäure.

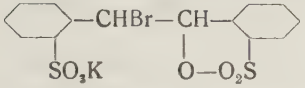


2 g reines Säurechlorid wurden kalt in 5 cm³ Anilin eingetragen, wobei sich ein Teil der Substanz unter Selbsterwärmung schon umsetzte. Um die Reaktion zu beschleunigen, kochte man noch fünf Minuten. Die so erhaltene vollständig klare Lösung wurde mit Eis abgekühlt und das ausgefallene Anilid, das noch Anilinchlorhydrat enthält, abgesaugt. Um das im Filtrat noch gelöste Anilid zu gewinnen, versetzte man die Mutterlauge mit zehnprozentiger Salzsäure, filtrierte die ausgefallene Restsubstanz ab und vereinigte sie mit der Hauptmenge. Da dem Stilbendisulfosäureanilid noch etwas freies Anilin anhaftete, wurde die Gesamtmenge nochmals in zehnprozentige Salzsäure eingerührt und nach dem Absaugen tüchtig mit warmem destilliertem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute an trockenem Produkt betrugt 2,2 g (Theorie: 2,6 g). Dreimal aus je 10 cm³ Aceton umkrystallisiert, bildet das Anilid weisse Krystalle, die bei 253° schmelzen.

0,2142 g Substanz gaben 10,80 cm³ N_2 (13°,726 mm)

$C_{26}H_{22}O_4N_2S_2$	Ber.	N 5,71 %
	Gef.	5,66 %

Brom-monolakton der Stilben-o,o'-disulfosäure (Mono-kaliumsalz).



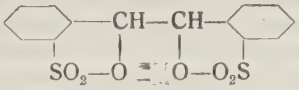
Bei der Darstellung des Brom-monolaktons der Stilben-o,o'-disulfosäure konnte man nicht bei 55° bromieren (im Gegensatz zur Dinitroverbindung), da sich bei dieser Temperatur schon das Dilakton bildete.

7 g reines Dikaliumsalz der Stilben-o,o'-disulfosäure wurden bei Zimmertemperatur in 20—25 cm³ Wasser gelöst. Nachdem diese Lösung mit Eis gekühlt worden war, versetzte man dieselbe unter ständigem Umschütteln mit 2,9 g Brom (2 Atome Brom + 10% Ueberschuss), das sofort aufgenommen wurde. Nach einstündigem Stehen erhielt man eine Krystallisation von schwach gelbgefärbten Nädelchen, die scharf abgesaugt und mit wenig Wasser ausgewaschen wurden. Das Bromierungsprodukt wurde im Vakuum über Aetzkali und Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1112 g Substanz gaben 0,0456 g AgBr
0,1000 g „ „ 0,1015 g $BaSO_4$
0,1000 g „ „ 0,0188 g K_2SO_4

$C_{14}H_{10}O_6BrS_2K$	Ber.	Br 17,50	S 14,00	K 8,50 %
	Gef.	17,44	13,91	8,43 %

Dilakton der Stilben-o,o'-disulfosäure.



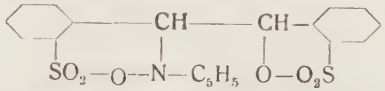
2 g Brom-monolakton der Stilben-o,o'-disulfosäure wurden in 20 cm³ Wasser gelöst und zwei Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Den hierbei sich bildenden weissen Niederschlag filtrierte man ab, wusch ihn mit Wasser aus und trocknete denselben bei 110°. Die Ausbeute betrug 0,5—0,7 g. Nach Umkrystallisation aus Alkohol erhielt man weisse Krystalle, die sich bei 243—245° zersetzten.

0,1000 g Substanz ergaben keinen Verbrennungsrückstand, waren also frei von Kalium.

4,802 mg Substanz gaben 8,697 mg CO_2 und 1,171 mg H_2O

$C_{14}H_{10}O_6S_2$	Ber.	C 49,70	H 2,95 %
	Gef.	49,40	2,71 %

Pyridinverbindung des Dilaktons der Stilben-o,o'-disulfosäure.



2 g Dilakton wurden mit 5 cm³ Pyridin in einem Reagensglas über offener Flamme kurz erhitzt und die klare Lösung erkalten gelassen. Das auskrystallisierte weisse Produkt wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet.

0,4000 g Substanz gaben 11,25 cm³ N_2 (14°,738 mm)

$C_{19}H_{15}O_6NS_2$	Ber.	N 3,35 %
	Gef.	3,20 %

Tolan-o,o'-disulfosäure.

30 g p,p'-Diaminotolan-o,o'-disulfosäure[1]) wurden unter Zusatz von 10 g Soda und 180 cm³ Wasser gelöst und mit 25 g konzentrierter Schwefelsäure (verdünnt mit 45 cm³ Wasser) wieder feinverteilt ausgefüllt. Unter Rühren (Rührwerk) wurde bei 0° innerhalb einer Stunde mit einer wässrigen Lösung von 14 g Natriumnitrit[2]) diazotirt. Man überzeugte sich nach Beendigung der Reaktion mit Kaliumjodstärkepapier, ob salpetrige Säure im Ueberschuss vorhanden war. Die Diazoverbindung wurde abgesaugt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und sofort (einmal verpuffte die trockene Substanz beim Berühren mit dem Silberspatel) in 160 cm³ absoluten Alkohol eingetragen.

Nach Zugabe einer Messerspitze Kupferoxydul (Katalysator) wurde auf dem Wasserbad unter Rückflusskühlung vorsichtig erwärmt. Man muss die Reaktion langsam einleiten, da sonst durch die rasche Stickstoffentwicklung leicht ein Ueberschäumen eintritt. Die Entazotierung beginnt bei 40° und wurde durch allmähliches Erwärmen bis zum Siedepunkt des Alkohols zu Ende gebracht. Nachdem im Ganzen eine Stunde erwärmt wurde, destillierte man den Alkohol vollständig ab, löste den Rückstand in etwa 200 cm³ Wasser und 15 cm³ konzentrierter Salzsäure und fällte das in Lösung gegangene Kupfer heiss mit Schwefelwasserstoff aus. Um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu vertreiben wird nun die wässrige Lösung auf dem Wasserbad zur

[1]) Helv. IX, 950 (1926).

[2]) Wird kein Ueberschuss an Nitrit verwendet, so löst sich beim späteren Verkochen mit Alkohol nicht alle Substanz auf. Der Rückstand besteht aus nicht diazotierter p,p'-Diaminotolan-o,o'-disulfosäure.

Trockene eingedampft. Der dunkelbraune, lackartige Rücktand wurde mit ca. 100 cm^3 heissem Wasser und 20 cm^3 verdünnter Salzsäure wieder aufgenommen, mit Tierkohle gut durchgeschüttelt, filtriert und wiederum zur Trockene eingedampft. Die Säure wird, um die letzten Spuren Salzsäure zu vertreiben, im Vakuum über Calciumchlorid und Natronkalk getrocknet.

Dikaliumsalz der Tolan-o,o'-disulfosäure.

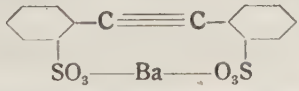
20 g der rohen, von Salzsäure befreiten Tolan-o,o'-disulfosäure wurden in 50 cm^3 Wasser gelöst und mit 1,0-n Kalilauge heiss neutralisiert.

20 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 93 cm^3 1,0-n KOH. Dies entspricht 15,71 g reiner Säure.

Da auch nach längerem Kühlen mit Eis keine Krystallisation erhalten wurde, dampfte man die Lösung auf die Hälfte (ca. 20—25 cm^3) ein. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte konnte man in der syrupösen dunkelbraunen Lösung Krystalle erkennen, die aber infolge experimenteller Schwierigkeiten (Zähflüssigkeit der Lösung und Leichtlöslichkeit des Salzes) nicht isoliert werden konnten.

Beim Versuch, das Dikaliumsalz mit Alkohol auszufällen, erhielt man wohl einen geringen, hellbraunen, flockigen Niederschlag, der aber nicht in eine krystallisierte Form übergeführt werden konnte.

Bariumsalz der Tolan-o,o'-disulfosäure.

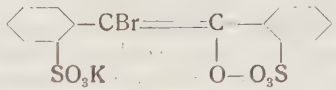


Zu einer kochenden Lösung von 5 g Dikaliumsalz (Substanzmenge wurde durch Titration bestimmt) der Tolan-o,o'-disulfosäure setzte man einen Ueberschuss an gesättigter Bariumchloridlösung hinzu. Beim Abkühlen fällt ein feiner, graubrauner Niederschlag aus, der sich beim völligen Erkalten der Flüssigkeit noch etwas vermehrt. Die sehr schwer filtrierbare Substanz wurde mit wenig Wasser ausgewaschen und im Trockenschank bei 120° getrocknet. Die Ausbeute ergab 0,5 g eines in Wasser leicht löslichen Pulvers.

0,2500 g Substanz gaben 0,1225 g $BaSO_4$

$C_{14}H_8O_6S_2Ba$ Ber. Ba 29,17 %
Gef. 28,80

Bromierung des Dikaliumsalzes der Tolan-o,o'-disulfosäure bei 90°.

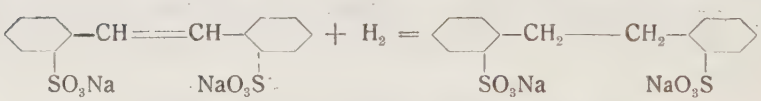


5 g Dikaliumsalz (Substanzmenge durch Titration bestimmt) wurden in 30 cm³ Wasser gelöst und auf dem siedenden Wasserbad mit einem grossen Ueberschuss an Brom versetzt. Während dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad fiel ein braunrotes, schönkrystallisiertes Bromierungsprodukt aus, das filtriert, mit Wasser ausgewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure und Aetznatron gewichtskonstant getrocknet wurde. Die Substanz ist wasserlöslich und die Ausbeute betrug 1 g.

Die Analyse ergab, dass das Brommonolakton der Tolan-o,o'-disulfosäure vorlag, welches durch Addition von zwei Bromatomen und Abspaltung von Kaliumbromid entstanden ist.

0,2000 g Substanz gaben	0,0841 g AgBr		
0,4000 g „ „	0,0740 g K_2SO_4		
$C_{14}H_8O_6S_2KBr$	Ber.	Br 17,58 %	K 8,57 %
	Gef.	17,89	8,28

Hydrierung der Stilben-o,o'-disulfosäure.



Zur Hydrierung wurde die oben beschriebene Stilben-o,o'-disulfosäure verwendet, die zwar nicht krystallisiert war, deren Gehalt aber durch Titration mit Normalnatronlauge ermittelt wurde.

10 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 57,50 cm³ 1-n NaOH[1])
Berechnet für wasserfreie Säure . . . . . 58,85 cm³ „ „

Die angewandten 10 g Säure entsprechen also einem Reingehalt von 9,77 g Stilben-o,o'-disulfosäure.

Für 9,77 g Substanz berechnen sich (siehe obenstehende Gleichung) 643 cm³ Wasserstoff. Nachdem man das Natriumsalz mit einem Liter Wasser und 500 cm³ Alkohol verdünnt hatte, hydrierte man unter Schütteln mit Nickelkatalysator.

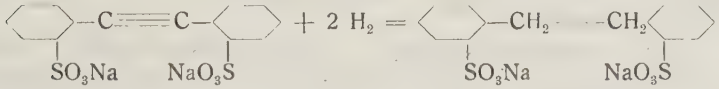
[1]) Da die Lösung dunkelbraun gefärbt ist, brachte man zur Neutralisation die Tüpfelprobe auf Lakmuspapier zur Anwendung.

Hydrierung.

Zeit:	cm^3 Wasserstoff:
0	0
5'	200
10'	330
15'	370
30'	400
40'	430
50'	460
60'	490
70'	520
80'	550
90'	580
120'	630
150'	650

Zur Hydrierung wurden 650 cm^3 Wasserstoff verbraucht, was einem Prozentgehalt von 101,08% der Theorie entspricht.

Hydrierung der Tolan-o,o'-disulfosäure.



Da die im Exsikkator getrocknete, nicht krystallisierte Säure hygroskopisch ist und unbekannte Mengen Wasser enthalten könnte, musste man deren Gehalt durch Titration mit Normalnatronlauge feststellen. Man verwendete zur Titration der tiefbraunen Lösung die Tüpfelmethode auf Lakmuspapier.
I. Hydrierung:

6,0318 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 32,40 cm^3 1,0-n NaOH. Berechnet für wasserfreie Säure 35,69 cm^3 1,0-a NaOH.

Dies entspricht 5,475 reiner Säure.

Um die dreifache Bindung im Tolan zu sprengen und mit Wasserstoff abzusättigen, berechnen sich für eine Molekel Säure zwei Mol Wasserstoff.

Bei Zimmertemperatur wurde das oben erwähnte Natriumsalz in ca. 600 cm^3 destilliertem Wasser und 400 cm^3 Alokohl gelöst, der Nickelkatalysator hinzugesetzt und unter Schütteln Wasserstoff eingeleitet. Theoretisch sollte man für 5,475 g Säure 680 cm^3 Wasserstoff gebrauchen, beim ersten praktischen Versuch jedoch wurden nur 474 cm^3 Wasserstoff aufgenommen. Dieses Resultat entspricht 70% der Theorie oder 2,79 Atome statt den berechneten vier Atomen Wasserstoff.

Der Fehler beruht offenbar darauf, dass der in grösserer Menge (ca. 20 g) verwendete Katalysator selber wesentliche Mengen Wasserstoff abgibt. Der Versuch wurde daher mit grösseren Mengen Substanz wiederholt.

II. Hydrierung:

17 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 76,00 cm³ 1,0-n NaOH
Berechnet für wasserfreie Säure . . . . . 100,62 cm³ „ „
Dies entspricht 12,84 g reiner Tolan-o,o'-disulfosäure.

Man löste nun diese Gewichtsmenge in gewohnter Weise in 1,5 Liter destilliertem Wasser und 800 cm³ Alkohol auf und hydrierte. 12,84 g Substanz sollten theoretisch 1600 cm³ Wasserstoff aufnehmen. Nach zehnstündiger Hydrierung waren 1300 cm³ Wasserstoff verbraucht. Dies entspricht 80 % der Theorie oder 3,25 Atome Wasserstoff statt den berechneten 4 Atomen.

Das erste Mol Wasserstoff wurde in einer Stunde aufgenommen, die Hydrierungskurve steigt rasch an. Das zweite Mol gebrauchte neun Stunden zur Aufnahme, was ein starkes Abflachen der Kurve bewirkte.

Das Hydrierungsprodukt (Dibenzyldisulfosäure), welches wasserlöslich ist, wurde mit Bleiazetat als Bleisalz gelbbraun amorph ausgefällt.[1]) Man saugte ab und zersetzte das Bleisalz durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die heisse Lösung. Da das Bleisulfid kolloid ausfiel, schüttelte man mit etwas Tierkohle durch und filtrierte. Die hellbraune klare Lösung dampfte man auf dem Wasserbad zur Trockene ein. Als Rückstand blieb ein hellbraunes Pulver, in dem ohne Zweifel das Dinatriumsalz der Dibenzyl-o,o'-disulfosäure vorlag.

III. Hydrierung:

12,4904 g Sub. verbrauchten zur Neutralisation 56,00 cm³ 1,0-n NaOH
Berechnet für wasserfreie Säure . . . . . 75,00 cm³ „ „

Dies entspricht einem Gehalt von 9,3358 g reiner Tolan-o,o'-disulfosäure. Nachdem man die Substanz in einem Liter destilliertem Wasser und 500 cm³ Alkohol aufgelöst hatte, hydrierte man wie oben. Nach neun Stunden hörte die Wasserstoffaufnahme auf. Statt der berechneten Menge von 1234 cm³ Wasserstoff wurden nur 1070 cm³ verbraucht. Dieses Ergebnis entspricht 87 % der Theorie. Den Verlauf der Hydrierung gibt folgende Tabelle wieder.

[1]) B. 6, 953 (1873).

Zeit:	cm^3 Wasserstoff:
0'	0
1'	210
2'	290
3'	330
4'	360
5'	380
10'	460
15	520
20'	570
25'	620
30'	660
90'	750
150'	820
210'	870
270'	920
330'	970
390'	1010
450'	1050
510'	1070

Um die Hydrierungen übersichtlich vergleichen zu können sind die Substanzmengen der Stilben- und Tolan-o,o'-disulfosäure bei den Kurven einheitlich auf $^3/_{100}$ Mol umgerechnet worden. Auch die Wasserstoffwerte sind dementsprechend abgeändert worden (vergl. die Kurve im Theoretischen Teil).

Zusammenstellung der Resultate.

1. Bariumsalz der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure.
2. Oxydaton der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure.
3. Bariumsalz und freie Säure der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure.
4. Unterschiede zwischen p,p'-Dinitrotolan-, p'p'-Dinitrostilben- und p,p'-Dinitrodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure.
   a) Löslichkeit.
   b) Unterschied im Verhalten gegen Säure.
   c) Verhalten beim Erhitzen.
   d) Optisches Verhalten.
5. Brom-monolakton des p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosaurem Kaliums.
6. Dibromid des p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosaurem Kaliums.
7. Tribromid des p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosaurem Kaliums.
8. Chlor-monolakton des p,p'-Dinitrotolan-o,o'-disulfosaurem Kaliums.
9. Bariumsalz der p,p'-Dinitrodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure.
10. Lakton der Enolform der p,p'-Dinitrodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure.
11. Barium- und Ammoniumsalz des Laktons der p,p'-Dinitrodesoxybenzoin-o,o'-disulfosäure.
12. Dikaliumsalz der Stilben-o,o'-disulfosäure.
13. Säurechlorid der Stilben-o,o'-disulfosäure.
14. Dimethylester der Stilben-o,o'-disulfosäure.
15. Dianilid der Stilben-o,o'-disulfosäure.
16. Brom-monolakton der Stilben-o,o'-disulfosäure.
17. Dilakton der Stilben-o,o'-disulfosäure.
18. Pyridinverbindung des Dilaktons der Stilben-o,o'-disulfosäure.
19. Tolan-o,o'-disulfosäure.
20. Bariumsalz der Tolan-o,o'-disulfosäure.
21. Brom-monolakton der Tolan-o,o'-disulfosäure.
22. Hydrierung der Stilben-o,o'-disulfosäure.
23. Hydrierung der Tolan-o,o'-disulfosäure.

Curriculum vitae.

Am 8. August 1899 wurde ich zu Tharandt (Sachsen) als Sohn des Kaufmanns Georg Welge und dessen Gattin Lucie geb. Widemann geboren.

Nach Uebersiedlung meiner Mutter nach Basel trat ich 1906 in die hiesige Primarschule ein. Darauf besuchte ich das untere Gymnasium und die drei oberen Klassen der Realschule. Nach einjährigem Aufenthalt in Zürich wurde ich 1918 in den deutschen Militärdienst eingezogen, aus dem ich im Herbst 1919 entlassen wurde.

Ich erwarb das Reifezeugnis an der oberen Realschule in Freiburg (Breisgau) und immatrikulierte mich im Wintersemester 1919/20 an der Universität Basel, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Im Wintersemester 1922/23 bestand ich das Vorexamen in anorganischer Chemie (Professor Dr. F. Fichter), und im Sommersemester 1924 das organische Vorexamen (Professor Dr. H. Rupe).

Mit der vorliegenden Arbeit war ich seit dem Wintersemester 1924/25 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. P. Ruggli beschäftigt. Sie fand Ende 1929 ihren Abschluss.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, F. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, H. Veillon, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren bin ich zu grossem Dank verpflichtet, mein besonderer Dank gebührt aber meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. P. Ruggli für seine Bemühungen und Ratschläge, die er mir während meiner ganzen Arbeit angedeihen liess.